

54/M57

VIORICA MELTZER

TERMODINAMICA PROCESELOR IREVERSIBILE

$$\sigma = \sum_i J_i X_i$$

$$J_1 = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k$$



Editura Universității din București

<https://biblioteca-digitala.ro> / <https://unibuc.ro>

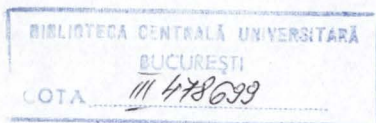
VIORICA MELTZER

TERMODINAMICA PROCESELOR IREVERSIBILE



EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
2005

Referenți științifici: Prof. univ. dr. Zoica CENUȘE
Prof. univ. dr. Ion CIOCĂZANU



222/05

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București – 050663; Telefon/Fax: 410.23.84
E-mail: editura_unibuc@yahoo.com
Internet: www.editura.unibuc.ro



Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
MELTZER, VIORICA
Termodinamica proceselor ireversibile / Viorica Meltzer
– București: Editura Universității din București, 2005
Bibliografie
ISBN 973-575-989-6
544.3

PREFAȚĂ

Cursul „Termodinamica Proceselor ireversibile” se adresează studenților anului VI Master de la secția Chimie Fizică și Radiochimie Aplicată, care au în programa școlară acest curs

Cartea își propune reformularea legilor termodinamicii clasice într-o formă locală, adică reformularea acestora în raport cu particularitățile proceselor evolutive. Sunt prezentate criteriile de desfășurare și sensul de evoluție al proceselor prin introducerea noțiunii de *sursă de entropie* în raport cu forțe și fluxuri termodinamice.

Într-un alt capitol este stabilită dependența liniară între fluxurile de energie și forțele termodinamice ale proceselor ireversibile, care se află în apropierea stării de echilibru prin intermediul unor ecuații fenomenologice exprimate în raport cu coeficienți fenomenologici. Legat de această dependență liniară se discută relațiile de reciprocitate ale lui Onsager care simplifică matricea coeficienților fenomenologici, menținând dependența liniară între fluxuri și forțe cu condiția ca sursa de entropie să fie invariantă.

Ultimele două capitole prezintă aplicații la studiul reacțiilor chimice și a unor fenomene de transport: difuziunea, termodifuziunea, conductivitatea termică sau efecte de apariție a unui flux de difuziune prin aplicarea unui gradient de temperatură (efect Soret) sau invers apariția unui gradient de temperatură în urma difuziunii (efect Dufour).

Consider că materialul parcurge câteva repere importante ale acestei discipline ajutând studenții să înțeleagă principalele extinderi ale termodinamicii fenomenologice în sfera proceselor ireversibile.

Autoarea

CUPRINS

INTRODUCERE.....	7
I. NOȚIUNI TERMODINAMICE FUNDAMENTALE.....	9
I.1 Sistem termodinamic. Funcții și variabile de stare.....	9
I.2 Proces termodinamic.....	12
II LEGI DE CONSERVARE ȘI BILANȚURI.....	13
II.1 Conservarea masei.....	13
II.2 Conservarea energiei.....	14
II.3 Ecuația generală a unui bilanț.....	16
II.4 Bilanțul de masă.....	18
II.5 Bilanțul de energie.....	23
II.6 Bilanțul de entropie.....	24
III MĂRIMI ȘI FUNCȚII TERMODINAMICE DE NEECHILIBRU.....	30
III.1 Căldura necompensată.....	30
III.2 Creșterea entropiei în cursul proceselor ireversibile.....	32
III.3 Formularea locală principiului al doilea.....	33
III.4 Calculul sursei de entropie.....	35
III.5 Mecanismul proceselor ireversibile.....	40
IV ECUAȚII FENOMENOLOGICE.....	43
IV.1 Ecuații fenomenologice și coeficienți fenomenologici.....	43
IV.2 Sursa de entropie funcție pătratică de forțe termodinamice.....	46
IV.3 Principiul lui Onsager.....	47
IV.4 Invarianța relațiilor lui Onsager la transformarea forțelor și fluxurilor termodinamice.....	49
V STĂRI STAȚIONARE.....	52
V.1 Regim staționar și sursa minimă de entropie.....	52
V.2 Stabilitatea stării staționale în domeniul liniar.....	56
VI. ECUAȚII FENOMENOLOGICE PENTRU REACȚII CHIMICE.....	59
VI.1 Expresia vitezei de reacție.....	59
VI.2 Reacții complexe.....	64
VI.3 Reacții independente.....	65
VI.4 Reacții care decurg într-o schemă triunghiulară.....	67

VI.5 Relațiile de reciprocitate într-o schemă triunghiulară.....	70
VI.6 Aplicație. Calculul vitezei de reacție din legea acțiunii maselor.....	74
VII FENOMENE DE TRANSPORT.....	78
VII.1 Conductivitatea termică.....	78
VII.2 Difuziunea și termodifuziunea.....	80
BIBLIOGRAFIE.....	86

INTRODUCERE

Termodinamica clasică permite calculul unor mărimi doar în cazul proceselor quasistatice și a stărilor de echilibru. Astfel principiul al doilea permite calcularea unor mărimi prin egalități doar în cazul proceselor de echilibru și al celor quasistatice, care de altfel sunt stări succesive de echilibru.

În cazul proceselor ireversibile principiul al doilea permite doar determinarea sensului procesului, exprimând condiția de desfășurare a procesului sub forma unei inegalități. În acest sens termodinamica clasică nu este în adevăratul sens al cuvântului o termodinamică ci o termostatică. Imposibilitatea de a trata în mod cantitativ procesele ireversibile în cadrul termodinamicii clasice s-a resimțit mult în fizică și în chimia fizică.

Prima tratare termodinamică a proceselor ireversibile a fost făcută de W. Thomson în anul 1854 prin analiza unor fenomene termoelectrice pe baza legii conservării energiei, a principiului al doilea al termodinamicii și al contribuției reversibilității la proces. Astfel Thomson a stabilit două relații care-i poartă numele, relații a căror rezolvare a fost făcută de Onsager care a arătat ca relațiile stabilite de Thomson sunt o consecință a invarianței ecuațiilor macroscopice ale mișcării la inversarea timpului.

Independent de preocupările lui Thomson către sfârșitul secolului al XVIII-lea un număr de fizicieni au căutat să dea o formulare adecvată principiului al II-lea al termodinamicii pentru stările de neechilibru. Astfel Clausius introduce noțiunea de „*căldură necompensată*” ca măsură a ireversibilității în sistemele în care nu este necesară o izolare termică. Cam în același timp Duhem, Natanson, Juamann și Lohr și ceva mai târziu Eckart au încercat să obțină expresii pentru viteza de schimbare a entropiei locale în sisteme neuniforme prin combinarea principiului al II-lea al termodinamicii cu legile macroscopice ale conservării masei și energiei. De Donder a corelat căldura necompensată într-o reacție chimică cu afinitatea chimică. Cu toate aceste preocupări nu a putut fi trasată o linie directoare în tratarea sistematică a proceselor ireversibile decât mai târziu.

În 1931 Onsager a stabilit relațiile de reciprocitate care-i poartă numele și care reflectă invarianța cu timpul a ecuațiilor microscopice ale mișcării. În 1945 Casimir a reformulat relațiile de reciprocitate făcându-le valabile pentru un număr mai mare de procese ireversibile decât cel considerat de Onsager. Începând cu anul 1941 Meixner și Prigogine au dezvoltat o teorie fenomenologică a proceselor ireversibile în care au inclus ambele teoreme de reciprocitate ale lui Onsager și au calculat explicit sursa de entropie (căldura necompensată) pentru câteva cazuri concrete. În acest fel a luat naștere un nou

domeniu al științei „termodinamica proceselor ireversibile”, numită și termodinamica de neechilibru sau termodinamica proceselor de transport sau termodinamica lui Onsager, etc.

Termodinamica de neechilibru dă o schemă generală pentru desfășurarea proceselor ireversibile fiind privită ca o teorie continuă care tratează parametrii de stare ca funcții continue de coordonatele spațiale și de timp. În acest sens în formularea ecuațiilor de bază apar numai cantități care se referă la un singur punct în spațiu și la un anumit timp și ele se numesc ecuații locale. În termodinamica de echilibru o astfel de formulare nu este necesară deoarece variabilele de stare sunt independente de coordonatele spațiale.

Termodinamica proceselor ireversibile are un câmp larg de aplicație: chimie, biologie, ecologie, dinamica populațiilor, etc. Astfel în domeniul biologiei contribuie la elucidarea mecanismelor proceselor complexe care au loc în organisme vii.

I. NOȚIUNI TERMODINAMICE FUNDAMENTALE

Procesele reversibile constituie numai o metodă de calcul , aplicată cu succes în termodinamica clasică prin care de fapt se compară două stări de echilibru și se poate calcula exact variația unei proprietăți când sistemul trece dintr-o stare de echilibru în alta (de exemplu variația de entropie, de entalpie liberă în decursul diferitelor procese fizico-chimice) fără să dea informații cu privire la viteza cu care acestea decurg. Procesele ireversibile pot fi abordate numai prin introducerea parametrului *timp* în studiul proceselor fizico-chimice.

Posibilitatea de evoluție a unui sistem este strâns legată de o serie de noțiuni fundamentale care sunt preluate din termodinamica de echilibru.

I.1 SISTEM TERMODINAMIC. FUNCȚII ȘI VARIABLE DE STARE

Sistemul este o porțiune din universul material izolată imaginar sau real de restul corpurilor. Corpul sau ansamblul de corpuri izolate se numește *sistem termodinamic* dacă este în schimb de căldură și lucru mecanic cu corpurile din afara sistemului care formează *mediul exterior*.

Sistemele termodinamice se clasifică după mai multe criterii.

1. După relația sistem-mediul exterior:

- *închise* (izolate perfect): nu schimbă nici energie nici masă;
- *izolat adiabatic*: nu schimbă căldură;
- *izolat diaterm*: nu schimbă masă;
- *deschise* (neizolate): schimbă și energie și masă.

2. După constituția sistemului:

- *omogene*: cu proprietăți macroscopice identice în toată întinderea;
- *eterogene*: care prezintă variații în salturi ale proprietăților macroscopice la suprafețele de separare dintre fazele componente.

3. După numărul de componenți:

- *monocomponente* (substanțe pure);
- *bicomponente* (binare);
- *tricomponente* (ternare);
- ⋮
- *multicomponente*.

Starea unui sistem termodinamic poate fi definită prin totalitatea proprietăților sale termodinamice.

Factorii macroscopici care caracterizează sistemul termodinamic și raportul lui cu mediul înconjurător se numesc *parametrii macroscopici termodinamici* și pot fi:

- *externi*, determinați de coordonatele (poziția) corpurilor exterioare (volumul);
- *interni*, determinați de mișcarea și distribuția în spațiu a particulelor care compun sistemul (densitatea, presiunea, energia internă);
- *intensivi*, independenți de masa sistemului sau de numărul particulelor care îl formează (temperatura, presiunea, căldura specifică, densitatea, vâscozitatea, indicele de refracție, mărimi specifice și molare);
- *extensivi* (aditivi), proporționali cu o mărime care exprimă o cantitate, sau număr de moli (volumul, energia, entropia). Parametrii extensivi pot fi raportați la cantitatea de substanță și se numesc *mărimi specifice*, sau la numărul de moli și se numesc *mărimi molare*.

Totalitatea parametrilor macroscopici independenți determinați de starea sistemului la un moment dat, se numesc *funcții de stare*.

Starea unui sistem termodinamic caracterizată prin proprietăți macroscopice invariabile se numește *stare de echilibru termodinamic*.

Proprietățile termodinamice pot fi variabile independente și se numesc *parametrii de stare* (presiune, volum molar, temperatură), sau variabile dependente numite *funcții de stare* (energie internă, entalpie, entropie, energie liberă, entalpie liberă).

Parametrii de stare sunt corelați prin *ecuații de stare*, de exemplu, ecuația de stare a gazului ideal:

$$PV = nRT \quad (\text{I.1-1})$$

Forma generală a unei ecuații de stare este:

$$f(T, V, P, n) = 0 \quad (\text{I.1-2})$$

Introducerea funcțiilor termodinamice a permis dezvoltarea termodinamicii chimice moderne bazată pe *metoda funcțiilor termodinamice*.

Starea unui sistem termodinamic este complet determinată dacă se cunosc variabilele de stare care îl caracterizează: volumul, presiunea, temperatura și variabila de compoziție.

Atât parametrii de stare cât și funcțiile de stare au o serie de proprietăți matematice comune putând fi tratate ca variabile de stare.

Dacă $f(x,y)$ este o funcție de stare care depinde de parametrii x și y , proprietățile funcției f sunt:

➤ variația mărimii f într-un proces oarecare, depinde numai de starea inițială și finală a sistemului:

$$\int_1^2 df = \Delta f = f_2 - f_1 \quad (I.1-3)$$

unde f_1 și f_2 sunt valorile funcției în starea inițială și finală.

➤ variația infinitezimală a funcției f , este o diferențială totală exactă:

$$df = \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \right)_x dy \quad (I.1-4)$$

deoarece valoarea derivatelor nu depinde de ordinea derivării se poate scrie relația:

$$\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y \partial x}$$

➤ într-un proces ciclic, variația totală a mărimii de stare este nulă:

$$\Delta f = 0$$

deoarece starea 1 este echivalentă cu starea 2.

Dacă funcția de stare f este constantă, din ecuația (I.1-4) rezultă:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy = 0$$

I.2 PROCES TERMODINAMIC

Orice modificare a unui sistem termodinamic determinată de variația unuia sau a mai multor parametrii poartă numele de *proces termodinamic*.

Procesele termodinamice se clasifică după mai multe criterii:

1. După mărimea variațiilor parametrilor de stare:
 - *diferențiale*: variații foarte mici;
 - *integrale*: variații finite.
2. După viteza de desfășurare a procesului:
 - *cvasistatice*: decurg cu viteză foarte mică încât sistemul se află tot timpul în stări de echilibru;
 - *nestatice*: decurg cu viteze finite.
3. După drumul urmat de proces:
 - *reversibile*: sistemul poate fi readus din starea finală în starea inițială pe aceeași cale;
 - *irreversibile*: sistemul nu mai poate fi readus în starea inițială pe drumul urmat în transformarea directă;
 - *ciclice*: sistemul parcurge un ciclu de transformare atingând starea inițială;
 - *neciclice*
4. După parametrii termodinamici menținuți constanți:
 - *izoterm* ($T = \text{constant}$);
 - *izobar* ($P = \text{constant}$);
 - *izocor* ($V = \text{constant}$);
 - *adiabatic* ($Q = 0$);
 - *politrop* ($PV^n = \text{constant}$);
 - *izoentropic* ($S = \text{constant}$).

II. LEGI DE CONSERVARE ȘI BILANȚURI

Tratarea termodinamicii proceselor ireversibile necesită completarea noțiunilor fundamentale întâlnite în termodinamica de echilibru cu altele noi dintre care un rol important îl au legile de conservare (masă, energie și impuls) precum și ecuațiile de bilanț de proprietate care leagă variația în timp a unei mărimi locale, scalare de divergența densității de flux al a acelei mărimi.

II.1 CONSERVAREA MASEI

Pentru conservarea masei se iau în considerație două cazuri: conservarea masei în sisteme închise și în sisteme deschise.

▪ în sisteme închise compuse din i componente între care este posibilă o singură reacție chimică, variația de masă este determinată numai de reacția chimică. Astfel variația masei m_i (în grame) a componentului i , în intervalul de timp, dt , se poate exprima prin relația:

$$dm_i = v_i M_i d\lambda \quad (\text{II.1-1})$$

- M_i este masa moleculară a componentului i ;
- v_i este coeficientul stoechiometric al compusului i ;
- λ este gradul de avansare al reacției ($\lambda = \frac{n_i^0 - n_i}{v_i}$; n_i^0 și n_i sunt numerele de moli de component i la momentul zero și la momentul t).

Relația (II.1-1) se poate exprima și prin variația numărului de moli pentru componentul i , în intervalul de timp considerat:

$$dn_i = v_i d\lambda \quad (\text{II.1-2})$$

▪ în sisteme deschise, variația de masă dm_i , a unui component se obține aditiv din schimbul de masă cu mediul extern $d_e m_i$ (componentă externă) și schimbul de masă datorat reacțiilor chimice $d_i m_i$ (componenta internă):

$$dm_i = d_e m_i + d_i m_i \quad (\text{II.1-3})$$

Întroducând relația (II.1-1) în relația (II.1-3) și însumând pentru toți cei i componenți se obține variația masei totale:

$$dm = \sum_i d_e m_i + \sum_i v_i M_i d\lambda \quad (\text{II.1-4})$$

Cum masa se conservă pentru fiecare component în parte, adică: $\sum_i v_i M_i = 0$, relația (II.1-4) devine:

$$dm = d_e m \quad (\text{II.1-5})$$

ceea ce înseamnă că variația masei totale în sisteme deschise depinde numai de schimbul de masă dintre sistem și mediul extern.

II.2 CONSERVAREA ENERGIEI

Conservarea energiei este dată de principiul întâi al termodinamicii care în formularea lui cea mai generală dată de Robert Mayer în 1842 spune că energia nu poate fi creată din nimic și nu poate fi anihilată. Dacă dispare o energie de un anumit fel, în locul ei apare o altă formă de energie. O consecință a principiului conservării energiei este principiul echivalenței tuturor formelor de energie potrivit căruia diferitele forme de energie se transformă una în alta în proporții riguros echivalente. Datorită echivalenței dintre diferitele forme de energie și ținând cont de convenția de semn adoptată, rezultă că într-o transformare ciclică:

$$W = -Q \quad (\text{II.2-1})$$

cu condiția ca W și Q să se exprime în aceleași unități de energie.

Lucrul mecanic și căldura au aceeași valoare absolută, iar într-un proces ciclic suma celor două forme de energie este nulă.

$$W + Q = 0 \quad (\text{II.2-2})$$

Dacă procesul nu este ciclic, adică starea finală diferă de starea inițială, căldura primită nu mai este egală cu lucrul mecanic efectuat, deci suma lor nu se mai anulează.

Deși trecerea unui sistem dintr-o stare în alta se poate face pe căi diferite, dacă se respectă condiția de a regăsi aceeași stare inițială și aceeași stare finală a sistemului într-o serie de transformări, atunci energia totală schimbată de sistem cu mediul este constantă, indiferent de calea urmată de sistem între stările inițială și finală. Prin definiție această energie corespunde variației de energie a sistemului:

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} \quad (\text{II.2-3})$$

Este evident deci că în orice sistem izolat conținutul total de energie se menține constant.

În concluzie, pentru fiecare stare a sistemului există o funcție determinată, cu o anumită valoare, numită *energie internă*, căreia i se asociază variabilele T , V și λ .

Energia internă este o proprietate extensivă, caracteristică sistemului și este determinată statistic de mișcările moleculelor și atomilor care compun sistemul și include energia de translație a moleculelor, energia de rotație și vibrație a atomilor, energia tranzițiilor electronice și nucleare.

Energia internă nu depinde de calea pe care se realizează procesul, ea depinde numai de starea inițială și de starea finală a sistemului, este deci o *funcție termodinamică de stare*, iar variația sa elementară este o diferențială totală exactă. Forma diferențială a principiului întâi este în aceste condiții:

$$dQ = dE + PdV \quad (\text{II.2-4})$$

unde lucrul mecanic de expansiune este: $dW = -PdV$

Este mult mai convenabil să se formuleze principiul întâi al termodinamicii alegând ca variabile independente ale sistemului presiunea și temperatura. Constanța acestor parametri de stare este mult mai frecvent întâlnită în practică, comparativ cu procesele care decurg la volum și temperatură constante.

Perechea de variabile temperatură și presiune reprezintă, în cele mai multe cazuri, condițiile firești de desfășurare pentru procesele fizico-chimice.

Principiul întâi s-a adaptat condițiilor menționate, definindu-se o nouă funcție de stare, *entalpia*, $H = E + PV$ (în greacă înseamnă conținut caloric), căreia i se asociază variabilele T , P și λ .

Ținând seama de expresia principiului întâi dată de ecuația (II.2-4) se obține:

$$dQ = dH - VdP \quad (\text{II.2-5})$$

Entalpia se mai numește și *funcția calorică Gibbs, conținut caloric sau căldură internă* și este o proprietate extensivă a sistemului întocmai ca energia internă. De asemenea variația ei elementară se exprimă printr-o diferențială totală exactă, ceea ce fizic înseamnă că ea depinde numai de starea inițială și finală a sistemului.

II.3 ECUAȚIA GENERALĂ A UNUI BILANȚ

În termodinamica proceselor ireversibile se folosesc ecuațiile de bilanț ale diferitelor mărimi: masă, energie, impuls, entropie.

Transformările studiate de termodinamica proceselor ireversibile se pot considera ca având loc într-un volum arbitrar, constant, V , delimitat de mediul exterior prin suprafața Ω și în care o mărime scalară extensivă are la un moment dat valoarea Y . În tratarea sistemului din punct de vedere al termodinamicii proceselor ireversibile se pune problema găsirii variației elementare $\frac{\partial Y}{\partial t}$, variație care poate fi datorată pe de o parte schimbului acestei

mărimi cu mediul prin suprafața Ω , când sistemul este deschis, fie producerii sau distrugerii acestei mărimi în volumul considerat și se spune că în acest caz există sursă de mărimea Y .

Schimbul cu exteriorul este exprimat de fluxul J_Y care are semnificația unui vector de direcție dată. Valoarea fluxului este dată de cantitatea de mărime Y care curge în unitatea de timp printr-o suprafață unitară perpendiculară pe direcția fluxului. Fluxul poate avea valori diferite în diverse zone ale suprafeței Ω .

Pentru caracterizarea producerii de mărime Y , s-a introdus noțiunea de sursă de mărime Y care este cantitatea din această mărime produsă în unitatea de timp și de volum în cursul procesului. Cu aceste noțiuni ecuația de variație în timp a mărimii extensive Y este:

$$\frac{dY}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V y dV = - \int_{\Omega} J_y d\Omega + \int_V \sigma_y dV \quad (\text{II.3-1})$$

în care: - y este valoarea mărimii extensive Y raportată la unitatea de volum, este deci densitatea mărimii Y ($Y = \int_V y dV$);

- $d\Omega$ este elementul de suprafață orientat (vector);

- J_y este fluxul corespunzător mărimii Y ;
- σ_y este sursă de mărime Y .

Produsul scalar $J_y d\Omega$ exprimă cantitatea de mărime scalară Y care curge din volumul V înspre mediul exterior prin elementul de suprafață $d\Omega$ și evident din cauza sensului ales apare semnul minus în fața integralei de suprafață.

Integrala de suprafață poate fi transformată în integrală de volum cu ajutorul teoremei Gauss-Ostrogradski care pentru cazul considerat este:

$$\int_{\Omega} J_y d\Omega = \int_V \operatorname{div} J_y dV \quad (\text{II.3-2})$$

Cu relațiile (II.3-1) și (II.3-2) se poate scrie:

$$\int_V \frac{\partial y}{\partial t} dV = \int_V (-\operatorname{div} J_y + \sigma_y) dV \quad (\text{II.3-3})$$

Cum volumul V a fost ales arbitrar, rezultă că ecuația (II.3-3) se aplică oricărui volum indiferent de mărimea sa. Din această ultimă ecuație rezultă ușor ecuația diferențială:

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -\operatorname{div} J_y + \sigma_y \quad (\text{II.3-4})$$

Relația (II.3-4) este cunoscută sub numele de ecuația locală a unui bilanț unde divergența este un operator definit de relația:

$$\operatorname{div} J_y = \frac{\lim_{V \rightarrow 0} \left(\int_{\Omega} J_y d\Omega \right)}{V} \quad (\text{II.3-5})$$

Suprafața Ω se strânge în jurul punctului considerat ($V \rightarrow 0$) și există limita care definește un scalar și se numește divergența vectorului J_y . Divergența unui câmp de vectori într-un punct este fluxul care iese în unitatea de volum care înconjoară punctul considerat. De multe ori fluxul J_y poate fi descompus în două componente:

- convectivă provocată de deplasarea macroscopică a unui fluid care transportă o anumită proprietate (mărime). Această componentă este produsul

yv , adică este cantitatea de mărime din unitatea de volum transportată cu viteza v (viteza de deplasare a centrului de masă);

- conductivă (de transport molecular) care are loc la scară moleculară: difuzie, conductibilitate termică, etc.

Ținând seama de aceste componente ecuația (II.3-4) devine:

$$\begin{aligned}\frac{\partial y}{\partial t} &= -\text{div}(J_{y\text{conductie}} + J_{y\text{convecție}}) + \sigma_y = \\ &= -\text{div}J_{y\text{conductie}} - y\text{div } v - v \text{ grad } y + \sigma_y\end{aligned}\quad (\text{II.3-6})$$

Se poate introduce relația lui Lagrange potrivit căreia:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\partial y}{\partial t} + v \text{ grad } y \quad (\text{II.3-7})$$

Cu relațiile (II.3-6) și (II.3-7) se poate scrie ecuația generală a bilanțului unei mărimi scalare:

$$\frac{dy}{dt} = -\text{div} J_{y\text{conductie}} - y\text{div } v + \sigma_y \quad (\text{II.3-8})$$

II.4 BILANȚUL DE MASĂ

Pentru deducerea ecuației generale a bilanțului de masă se consideră un mediu continuu format din n componenți pentru care sunt definite următoarele mărimi:

➤ V - volumul sistemului;

➤ $v = \frac{1}{\rho}$ - volumul specific;

➤ m_i - masa componentului i ;

➤ $x_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$ - fracția masică;

➤ $\rho_i = \frac{m_i}{V} = x_i \rho$ - densitatea parțială (masa componentului i din unitatea de volum a sistemului considerat);

➤ $\rho = \sum_i \rho_i$ - densitatea sistemului.

Se presupune că întregul sistem se deplasează cu viteza macroscopică \mathbf{v} (viteza convectivă) și că în sistem au loc atât fenomene de difuzie care produc gradienti de concentrație, cât și reacții chimice care duc la modificarea concentrației componentelor. Viteza efectivă de deplasare a componentului i va fi dată de suma vitezelor de convecție și de difuzie:

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v} + \mathbf{v}_{id} \quad (\text{II.4-1})$$

Fluxul de difuzie de component i va fi:

$$J_{id} = \rho_i \mathbf{v}_{id} = \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \quad (\text{II.4-2})$$

iar cel de convecție:

$$J_{ic} = \rho_i \mathbf{v} \quad (\text{II.4-3})$$

Însumarea relațiilor (II.4-2) și (II.4-3) duce la expresia fluxului total de component i :

$$J_i = J_{id} + J_{ic} = J_{id} + \rho_i \mathbf{v} \quad (\text{II.4-4})$$

Aceste fluxuri reprezintă numărul de unități de masă care sunt transportate prin unitatea de suprafață în unitatea de timp. Potrivit legii conservării masei suma totală a fluxurilor de difuzie într-un sistem este nulă:

$$\sum_i J_{id} = \sum_i \rho_i \mathbf{v}_{id} = 0 \quad (\text{II.4-5})$$

Relațiile (II.4-1), (II.4-5) și definiția densității sistemului duc la obținerea legăturii între viteza convectivă, \mathbf{v} , și vitezele efective, \mathbf{v}_i :

$$\rho \mathbf{v} = \sum_i \rho_i \mathbf{v}_i \quad (\text{II.4-6})$$

Dacă se neglijează sursa σ_y și se înlocuiește proprietatea y cu densitatea specifică ρ_i și se ține seama de relația (II.4-4) se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial \rho_i}{\partial t} \right)_{\text{transport}} = -\text{div} (J_{id} + \rho_i \mathbf{v}) = -\text{div} \rho_i \mathbf{v}_i \quad (\text{II.4-7})$$

Ținând seama de relația (II.4-6) și de definiția densității sistemului, prin însumarea relației (II.4-7) pentru toți cei i componenți ai sistemului se obține:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_{\text{transport}} = -\text{div}(\mathbf{v}\rho) \quad (\text{II.4-8})$$

Se poate vedea că ecuațiile (II.4-7) și (II.4-8) în condițiile menționate sunt de fapt ecuațiile (II.3-8) respectiv (II.3-7):

$$\left(\frac{d\rho_i}{dt} \right)_{\text{transport}} = -\text{div} J_{id} - \rho_i \text{div} \mathbf{v} \quad (\text{II.4-9})$$

și respectiv:

$$\left(\frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{transport}} = -\text{div}(\rho \mathbf{v}) + \mathbf{v} \text{ grad } \rho = -\rho \text{div} \mathbf{v} \quad (\text{II.4-10})$$

$$\text{Cum: } x_i = \frac{\rho_i}{\rho} \quad \text{și deci: } \frac{dx_i}{dt} = \frac{\rho \frac{d\rho_i}{dt} - \rho_i \frac{d\rho}{dt}}{\rho^2} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{d\rho_i}{dt} \right) - \frac{\rho_i}{\rho^2} \left(\frac{d\rho}{dt} \right),$$

utilizând relația (II.4-9) se obține:

$$\left(\frac{dx_i}{dt} \right)_{\text{transport}} = -\frac{1}{\rho} \text{div} J_{id} - \frac{\rho_i}{\rho} \text{div} \mathbf{v} - \frac{x_i}{\rho} \left(\frac{d\rho}{dt} \right) \quad (\text{II.4-11})$$

Această relație se mai poate prelucra dacă se introduce volumul specific: $v = \frac{1}{\rho}$ și dacă se ține seama de ecuația (II.4-10):

$$\left(\frac{dx_i}{dt} \right)_{\text{transport}} = -v \text{div} J_{id} \quad (\text{II.4-12})$$

Într-un sistem multicomponent sursa de masă pentru fiecare component este dată de consumul sau producerea acestora în timpul reacțiilor chimice.

Din relațiile deja cunoscute:

$$v_i \lambda = n_i - n_i^0 \text{ și } m_i - m_i^0 = v_i M_i \lambda \quad (\text{II.4-13})$$

în care:

- M_i este masa moleculară a componentului i ;
- n_i^0 și n_i reprezintă numărul de moli de component i la momentul inițial

și respectiv momentul t ;

- m_i^0 și m_i sunt masele componentului i la momentul inițial și respectiv momentul t ;

Relația (II.4-13) se poate exprima în funcție de densitatea parțială astfel:

$$\rho_i - \rho_i^0 = v_i M_i \bar{\lambda} \quad (\text{II.4-14})$$

($\bar{\lambda}$ este avansarea raportată la unitatea de volum, în cinetică numindu-se conversie).

Cu aceste noțiuni se poate scrie expresia sursei de masă (masa de component i creată în sistem în unitatea de timp și de volum numai prin reacția considerată):

$$\sigma_{\rho i} = \left(\frac{d\rho_i}{dt} \right)_{\text{chim}} = v_i M_i \left(\frac{d\bar{\lambda}}{dt} \right) \quad (\text{II.4-15})$$

Cum $\frac{d\bar{\lambda}}{dt}$ este tocmai viteza de reacție raportată la unitatea de volum, v_r , sau fluxul chimic J_{chim} se poate scrie egalitatea:

$$v_r = J_{\text{chim}} = \frac{d\bar{\lambda}}{dt} \quad (\text{II.4-16})$$

și deci:

$$\sigma_{\rho i} = v_i M_i J_{\text{chim}}$$

Pentru cele r reacții independente sursa de masă pentru componentul i va fi:

$$\sigma_{pi} = \frac{d\rho_i}{dt} = \sum_{k=1}^r v_{ik} M_i J_{chim,i} \quad (II.4-17)$$

Introducând în relația (II.4-17) expresiile fracției masice și a volumului specific se obține ecuația sursei de masă exprimată în funcție de fracția masică

$$\left(\frac{dx_i}{dt} \right)_{chim} = v \sum_{k=1}^r v_{ik} M_i J_{chim,i} \quad (II.4-18)$$

Individual pentru fiecare reacție la care participă componenți legea conservării masei se scrie:

$$\sum_{i=1}^n \sigma_{pi} = \sum_{i=1}^n v_{ik} M_i J_{chim,i} = 0 \quad (II.4-19)$$

Prin însumarea ecuațiilor (II.4-12) și (II.4-18) se obține expresia generală a bilanțului de masă:

$$\frac{dx_i}{dt} = \left(\frac{dx_i}{dt} \right)_{transport} + \left(\frac{dx_i}{dt} \right)_{chim} \quad (II.4-20)$$

sau:

$$\frac{dx_i}{dt} = -v \operatorname{div} J_{id} + v \sum_{k=1}^r v_{ik} M_i J_{chim,i} \quad (II.4-21)$$

II.5 BILANȚ DE ENERGIE

Ecuția bilanțului de energie se obține printr-un raționament asemănător celui utilizat la deducerea bilanțului de masă.

Dacă se aplică ecuația generală de bilanț (II.3-8) pentru energie se poate scrie:

$$\frac{\partial \rho e_{\text{tot}}}{\partial t} = -\text{div} J_{\text{tot},e} + \sigma_{pe} \quad (\text{II.5-1})$$

Fluxul total de energie are următoarele componente:

- flux de căldură (conductiv), J_q ;
- flux convectiv, $\rho e_{\text{tot}} \mathbf{v}$, datorat vitezei baricentrice;
- flux de energie datorat lucrului mecanic efectuat asupra sistemului;
- flux de energie potențială, datorat difuziunii.

Sursa de energie care apare în relația (II.5-1) este zero, potrivit legii conservării energiei (energia totală a unui sistem se modifică numai dacă există un transport de energie din sau spre sistem).

Se consideră un sistemul format din n componenți între care nu au loc reacții chimice, dar în care au loc procese ireversibile. De asemenea se consideră că sistemul este continuu adică parametrii intensivi variază continuu de la un loc la altul.

În acest context variația energiei interne specifice se compune potrivit principiului întâi al termodinamicii din energia specifică schimbată de sistem cu mediul sub formă de căldură, q , sub formă de lucru specific de dilatare, $p dv$, și de lucru efectuat de alte forțe care acționează asupra diferiților componenți din sistem, w .

În acest sens se poate scrie:

$$de = q - p dv + w \quad (\text{II.5-2})$$

Dacă se notează cu F_i forța care acționează asupra unității de masă de component i și dacă densitatea acestui corp este ρ_i atunci forța care acționează asupra componentului i în unitatea de volum va fi: $F_i \rho_i$.

Conform relației (II.4-1) viteza relativă a compusului i în raport cu centrul de masă al unității de volum este

$$\mathbf{v}_{id} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v} \quad (\text{II.5-3})$$

În felul acesta lucrul efectuat de forța $F_i \rho_i$ în intervalul de timp dt care contribuie la variația energiei interne va fi:

$$\rho w = \sum_{i=1}^n F_i \rho_i (v_i - v) \quad (\text{II.5-4})$$

Din relațiile (II.5-2) și (II.5-4) rezultă:

$$\rho \frac{de}{dt} = \rho \frac{dq}{dt} - \rho p \frac{dv}{dt} + \sum_{i=1}^n F_i \rho_i (v_i - v) \quad (\text{II.5-5})$$

Dacă se ține seama de expresia fluxului de difuzie (II.4-2) și a celui de căldură: $\rho \frac{dq}{dt} = -\text{div} J_q$ ecuația (II.5-5) devine:

$$\rho \frac{de}{dt} = -\text{div} J_q - \rho p \frac{dv}{dt} + \sum_{i=1}^n F_i J_i \quad (\text{II.5-6})$$

ceea ce reprezintă expresia bilanțului de energie internă specifică în condițiile menționate.

II.6 BILANȚUL DE ENTROPIE

În termodinamica proceselor ireversibile expresia bilanțului de entropie joacă rolul principiului al II-lea din termodinamica clasică.

Dacă se aplică ecuația generală de bilanț (II.3-8) entropiei se poate scrie:

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = -\text{div} J_{s, \text{total}} + \sigma_s \quad (\text{II.6-1})$$

unde: - s este entropia unității de masă (entropia specifică);

- $J_{s, \text{total}}$, este fluxul total de entropie;

- σ_s , este sursa de entropie.

Fluxul total de entropie se descompune în două componente: una de convecție ($\rho s v$) și una de conducție J_s .

Dacă se consideră fluxul de entropie reprezentat numai de fluxul de conducție, ecuația de bilanț devine:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\text{div } J_s + \sigma \quad (\text{II.6-2})$$

Această formulare nu ține seama în mod explicit de procesele ireversibile care intervin astfel apare necesitatea obținerii unei ecuații de calcul a sursei de entropie în funcție de diverse variabile care determină desfășurarea procesului (temperatură, presiune, volum, concentrație, grad de avansare a reacției dacă în sistem au loc reacții chimice). În acest scop se pleacă de la ecuația fundamentală a lui Gibbs scrisă în raport cu mărimile specifice (raportate la unitatea de masă) corespunzătoare:

$$Tds = de + pdv - \sum_{i=1}^n \mu_i dc_i \quad (\text{II.6-3})$$

în care $c_i = \frac{\rho_i}{\rho}$.

Relația (II.6-3) se poate scrie pentru unitatea de volum sub forma:

$$\rho Tds = \rho de + \rho pdv - \rho \sum_{i=1}^n \mu_i dc_i \quad (\text{II.6-4})$$

Această ultimă relație conduce ușor la viteza de variație a entropiei specifice în unitatea de volum:

$$\rho \frac{ds}{dt} = \rho \frac{1}{T} \frac{de}{dt} + \rho \frac{p}{T} \frac{dv}{dt} - \rho \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} \frac{dc_i}{dt} \quad (\text{II.6-5})$$

Pentru obținerea expresiei sursei de entropie se prelucrează termenii din membrul drept al ecuației (II.6-5) astfel:

➤ termenul $\rho \frac{1}{T} \frac{de}{dt}$ se obține din relația (II.5-6):

$$\rho \frac{1}{T} \frac{de}{dt} = -\frac{1}{T} \text{div } J_q - \frac{1}{T} \rho p \frac{dv}{dt} + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n F_i J_i \quad (\text{II.6-6})$$

➤ relația între derivata substanțială și cea locală:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \text{grad} \quad (\text{II.6-7})$$

și expresia cunoscută din matematică:

$$\text{div}(\rho \mathbf{v}) = \rho \text{div} \mathbf{v} + \mathbf{v} \text{grad} \rho \quad (\text{II.6-8})$$

introduse în ecuația (II.4-8) duce la:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\text{div}(\rho \mathbf{v}) + \mathbf{v} \text{grad} \rho = -\rho \text{div} \mathbf{v} \quad (\text{II.6-9})$$

Din definiția volumului specific, membrul stâng al expresiei (II.6-9) se mai poate scrie:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{1}{v} \frac{dv}{dt} = -\rho^2 \frac{dv}{dt} \quad (\text{II.6-10})$$

Din egalitatea relațiilor (II.6-9) și (II.6-10) rezultă:

$$\rho \frac{dv}{dt} = \text{div} \mathbf{v} \quad (\text{II.6-11})$$

adică tocmai cel de-al doilea termen din membrul drept al ecuației (II.6-5).

➤ pentru obținerea unei expresii ușor de aplicat pentru ultimul termen al membrului drept al ecuației (II.6-5) se pleacă de la definiția concentrației:

$$c_i = \frac{\rho_i}{\rho}$$

și evident:

$$\rho \frac{dc_i}{dt} = \rho \frac{d}{dt} \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{d\rho_i}{dt} - \frac{\rho_i}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \quad (\text{II.6-12})$$

Relațiile (II.6-7) și (II.6-9) permit să se scrie:

$$\rho \frac{dc_i}{dt} = \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad } \rho_i + \frac{\rho_i}{\rho} (\rho \text{div } \mathbf{v}) = \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad } \rho_i + \rho_i \text{div } \mathbf{v} \quad (\text{II.6-13})$$

Dacă se mai ține seama și de relația (II.4-7) se poate scrie:

$$\begin{aligned} \rho \frac{dc_i}{dt} &= -\text{div}(\rho_i \mathbf{v}_i) + \mathbf{v} \cdot \text{grad} \rho_i + \rho_i \text{div } \mathbf{v} = \\ &= -\text{div}(\rho_i \mathbf{v}_i) + \text{div}(\rho_i \mathbf{v}) = -\text{div } \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \end{aligned} \quad (\text{II.6-14})$$

Această ultimă relație și definiția fluxului de difuzie (relația II.4-2) conduc la o relație simplă:

$$\rho \frac{dc_i}{dt} = -\text{div } J_i \quad (\text{II.6-15})$$

Dacă în relația (II.6-5) se introduc relațiile (II.6-6), (II.6-11) și (II.6-15), se obține viteza de variație a entropiei sub forma:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T} \text{div } J_q + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n F_i J_i + \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} \text{div } J_i \quad (\text{II.6-16})$$

Utilizând relația (II.6-8) sub formele:

$$\text{div} \left(J_q \frac{1}{T} \right) = \frac{1}{T} \text{div } J_q + J_q \cdot \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$\text{div} \left(\frac{\mu_i}{T} J_i \right) = \frac{\mu_i}{T} \text{div } J_i + J_i \cdot \text{grad} \frac{\mu_i}{T}$$

relația (II.6-16)devine:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\text{div} \frac{J_q - \sum_{i=1}^n \mu_i J_i}{T} + \left\{ J_q \cdot \text{grad} \frac{1}{T} + \sum_{i=1}^n \left[\frac{F_i}{T} - \text{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right] J_i \right\} \quad (\text{II.6-17})$$

Această relație permite calculul sursei de entropie din bilanțul de entropie. Se observă că primul termen din membrul drept al relației (II.6-17) este potrivit relației (II.6-2) tocmai divergența fluxului total de entropie:

$$-\operatorname{div} J_s = -\operatorname{div} \frac{J_q - \sum_{i=1}^n \mu_i J_i}{T} \quad (\text{II.6-19})$$

iar termenul din acoladă este tocmai sursa de entropie:

$$\sigma = J_q \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \sum_{i=1}^n \left[\frac{F_i}{T} - \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right] J_i \quad (\text{II.6-19})$$

În deducerea acestei relații s-a exclus posibilitatea producerii unui proces ireversibil de frecare internă, de altfel în ecuația lui Gibbs sunt cuprinse numai variațiile: de, dc_i și dv nu și viteza fluxului. În acest sens se poate spune că mișcarea substanței ca un tot nu influențează variația de entropie, adică mișcarea poate fi considerată reversibilă. Această tratare a mișcării substanței drept proces reversibil este echivalentă cu neglijarea forțelor de frecare, adică asupra substanței în mișcare acționează numai gradientul de presiune și forțe care influențează diverși componenți.

Ecuația (II.6-19) exprimă sursa de entropie sub forma unei sume de produse de mărimi intensive și extensive. Mărimile intensive au fost numite *forțe termodinamice*:

$$X_q = \operatorname{grad} \frac{1}{T} = -\frac{\operatorname{grad} T}{T^2}$$

$$X_i = \frac{F_i}{T} - \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T}, \quad i = 1, 2, \dots, i$$

iar cele extensive *fluxuri termodinamice*:

$$\rho \frac{dq}{dt} = -\operatorname{div} J_q$$

$$\rho \frac{dc_i}{dt} = -\operatorname{div} J_i$$

Cu aceste notații se poate scrie:

$$\sigma = X_q J_q + \sum_{i=1}^n X_i J_i \quad (\text{II.6-20})$$

În cursul proceselor termodinamice ireversibile forțele și fluxurile termodinamice sunt pozitive și se anulează la echilibru.

III. MĂRIMI ȘI FUNCȚII TERMODINAMICE DE NEECHILIBRU

III.1 CĂLDURA NECOMPENSATĂ

Formularea matematică cea mai generală a principiului al doilea al termodinamicii este:

$$dS \geq \frac{dQ}{dT} \text{ sau } TdS \geq dQ \quad (\text{III.1-1})$$

- semnul egalității se referă la procese reversibile (cvasistatice), iar semnul de inegalitate la procesele ireversibile;
- dQ este cantitatea de căldură schimbată cu mediul exterior în timpul unei transformări infinit mici și este dată de principiul întâi al termodinamicii.

$$dQ = dE + pdV \text{ sau } dQ = dH - Vdp$$

Principiul al doilea al termodinamicii se formulează în raport cu entropia astfel: în orice sistem izolat entropia sa păstrează o valoare constantă dacă în sistem au loc numai procese reversibile și entropia crește dacă în sistem au loc procese ireversibile. Orice sistem izolat tinde către starea de entropie maximă.

Clausius a definit *căldura necompensată* dQ' drept diferența dintre produsul TdS și dQ :

$$dQ' = TdS - dQ \quad (\text{III.1-2})$$

Cu ajutorul acestei mărimi principiul al doilea se scrie astfel:

$$dQ' \geq 0 \quad (\text{III.1-3})$$

Căldura necompensată este deci zero în procesele reversibile (cvasistatice) și pozitivă în cele ireversibile. Prin urmare căldura necompensată este o mărime a ireversibilității unui proces.

De Donder a definit într-un mod general afinitatea chimică, A , a unei reacții chimice spontane, la un moment dat în cursul desfășurării ei drept raportul dintre cantitatea de căldură necompensată și variația gradului de avansare a reacției:

$$A = \frac{dQ}{d\lambda} \quad (\text{III.1-4})$$

Noțiunea de grad de avansare a reacției, λ , a fost introdusă de De Donder și definită astfel: în cursul unei reacții chimice variațiile numerelor de moli de reactanți, dn_i , și de produși de reacție, dn_j , pentru același interval de timp sunt în raport stoechiometric:

$$-\frac{dn_i}{\gamma_i} = \frac{dn_j}{\gamma_j} = d\lambda \quad (\text{III.1-5})$$

Valoarea comună a rapoartelor din relația (III.1-5) s-a numit grad de avansare sau avans elementar de reacție și s-a notat cu $d\lambda$, cu $0 \leq \lambda \leq 1$:

- $\lambda = 0$, înseamnă că reacția nu a avut loc;
- $\lambda = 1$, înseamnă că au reacționat cantități stoechiometrice de reactanți, formând cantități stoechiometrice de produși de reacție.

Ținând seama de expresiile principiului întâi relația (III.1-2) se mai poate scrie sub formele:

$$Ad\lambda = TdS - dE - pdV \quad (\text{III.1-6})$$

$$Ad\lambda = TdS - dH + Vdp \quad (\text{III.1-7})$$

Din relațiile (III.1-6) și (III.1-7) se obțin expresiile variațiilor potențialelor termodinamice dE și dH :

$$dE = TdS - pdV - Ad\lambda \quad (\text{III.1-8})$$

$$dH = TdS + Vdp - Ad\lambda \quad (\text{III.1-9})$$

Introducând expresiile dE și dH în diferențialele energiei libere Helmholtz și entalpiei libere Gibbs: $F = E - TS$ respectiv $G = H - TS$ se obțin și variațiile acestora:

$$dF = -SdT - pdV - Ad\lambda \quad (\text{III.1-10})$$

$$dG = -SdT + Vdp - Ad\lambda \quad (\text{III.1-11})$$

Din relațiile (III.1-8), (III.1-9), (III.1-10) și (III.1-11) se poate obține ușor corelația existentă între definiția afinității chimice dată de De Donder și definiția clasică:

$$A_{sv} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{sv} ; A_{sp} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{sp} ; A_{tv} = - \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{tv} \text{ și } A_{tp} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{tp}$$

III.2 CREȘTEREA ENTROPIEI ÎN CURSUL PROCESELOR IREVERSIBILE

În cursul proceselor ireversibile are loc o creștere de entropie, ceea ce se poate scrie plecând de la ecuația (III.1-2) sub forma:

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T} = d_e S + d_i S \quad (\text{III.2-1})$$

ceea ce înseamnă că:

$$dS \geq d_e S \quad (\text{III.2-2})$$

și prin urmare:

$$d_i S \geq 0 \quad (\text{III.2-3})$$

adică cu alte cuvinte $d_i S$ nu poate fi negativ. În transformările reversibile această mărime este zero, iar în transformările ireversibile ea este mai mare ca zero. Semnul mărimii $d_e S$ este identic cu semnul cantității de căldură, dQ ,

schimbată de sistem cu mediul exterior. Mărima $d_e S$ legată de cantitatea de căldură schimbată de sistem cu mediul, dQ , reprezintă acea parte a variației de entropie datorată transportului de entropie de la sistem spre mediu sau din mediu spre sistem.

Din relațiile (III.1-2), (III.2-3) și din sensul fizic al mărimii $d_e S$ rezultă că:

➤ într-un proces de echilibru (cvasistatic) $d_i S = 0$ și deci variația entropiei sistemului este riguros egală cu entropia $d_e S$ schimbată cu mediul exterior;

➤ într-un proces ireversibil la variația entropiei sistemului contribuie atât schimbul de entropie cu mediul $d_e S$, cât și creșterea de entropie $d_i S$, care reprezintă producerea de entropie în sistem ca urmare a ireversibilității procesului.

III.3 FORMULAREA LOCALĂ A PRINCIPIULUI AL DOILEA

Exprimarea principiului al doilea prin ecuația (III.2-1) este prelucrată în termodinamica proceselor ireversibile postulându-se menținerea ecuațiilor date și pentru părți arbitrar de mici din sistem, cu condiția ca subsistemele să mai păstreze proprietățile unui sistem termodinamic. În acest sens ecuația (III.2-1) se aplică unor domenii arbitrar de mici ale oricărei faze a sistemului, astfel că apare necesară o formulare locală a principiului al doilea. Sensul fizic al formulării locale a celui de-al doilea principiu al termodinamicii constă în aceea că desfășurarea unui proces ireversibil într-un loc este legată întotdeauna de producere de entropie în acel loc.

Pentru a sesiza semnificația acestei formulări a principiului al doilea al termodinamicii se compară consecințele la care acesta conduce cu consecințele formulării clasice. În formularea clasică, un proces ireversibil se caracterizează prin aceea că entropia sistemului și a mediului exterior în ansamblu crește. Dacă se consideră un sistem și mediul său exterior complet izolate de rest formularea clasică a principiului al doilea pentru un proces ireversibil cere să fie îndeplinită inegalitatea:

$$dS_{\text{sistem}} + dS_{\text{mediu}} > 0 \quad (\text{III.3-1})$$

sau încă:

$$d_e S_{\text{sistem}} + d_i S_{\text{sistem}} + d_e S_{\text{mediu}} + d_i S_{\text{mediu}} > 0 \quad (\text{III.3-2})$$

cum este evident că $d_e S_{\text{sistem}} = -d_e S_{\text{mediu}}$, dezideratul termodinamicii clasice este:

$$d_i S_{\text{sistem}} + d_i S_{\text{mediu}} > 0 \quad (\text{III.3-3})$$

adică suma creșterilor de entropie provenite din producerea acestora în cursul proceselor ireversibile în sistem și în mediul exterior să fie mai mare ca zero.

Formularea clasică permite cazul, de exemplu:

$$d_i S_{\text{sistem}} < 0; d_i S_{\text{mediu}} > 0, \text{ cu condiția: } |d_i S_{\text{sistem}}| < |d_i S_{\text{mediu}}|$$

adică posibilitatea dispariției de entropie într-un loc pe seama producerii ei în alt loc. Formularea locală a principiului al doilea exclude acest caz, ea cere ca în orice loc în care se desfășoară un proces ireversibil variația de entropie $d_i S$ să fie pozitivă. Astfel în exemplul considerat formularea locală cere ca fiecare termen al sumei ($d_i S_{\text{sistem}} + d_i S_{\text{mediu}}$) să fie pozitiv pe lângă respectarea condiției (III.3-3) care rezultă și din formularea clasică.

În concluzie formularea locală a principiului al doilea al termodinamicii așa cum se postulează în domeniul proceselor ireversibile afirmă că în orice domeniu arbitrar de mic al sistemului în care se petrec procese ireversibile are loc o producere de entropie exprimată de variația pozitivă $d_i S$.

Rămâne în acord cu această formulare posibilitatea teoretică a desfășurării în unul și același loc a câtorva procese dintre care unele să fie însoțite de o dispariție de entropie, $d_i S$ negativ, cu condiția ca în același loc să se petreacă concomitent cel puțin un proces ireversibil cuplat cu primele și care să producă atâta entropie încât variația totală, $d_i S$, în locul respectiv să fie pozitivă. Aceste procese cuplate sunt realități fizice, de exemplu termodifuzia. Astfel dacă într-un sistem perfect unitar se crează un gradient de temperatură atunci se produce un proces ireversibil spontan, de transport de energie care produce entropie. În același timp cu transportul de energie are loc și o migrare de substanță adică termodifuzia. Deoarece inițial sistemul a fost omogen, termodifuzia crează un gradient de concentrație și deci apare un transport de masă care îndepărtează sistemul de la uniformitatea concentrației, deci un proces orientat în sensul opus difuziei spontane, proces caracterizat printr-o

dispariție de entropie. Procesul producător de entropie se numește proces *cuplant*, iar procesele secundare care decurg pe seama primului și sunt însoțite de scăderea entropiei se numesc procese *cuplate*.

Este evident că sunt necesare noțiuni noi ca:

- sursă de entropie, definită ca entropia produsă în unitatea de timp și volum, într-o zonă dată a sistemului:

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt}$$

- flux (curgere) de entropie pe unitatea de suprafață și unitatea de timp.

Cu ajutorul noțiunii de sursă de entropie se poate formula local cel de-al doilea principiu astfel: *într-un proces ireversibil sursa de entropie este întotdeauna și pretutindeni mai mare decât zero; în procesele reversibile ea devine zero:*

$$\sigma \geq 0 \quad (\text{III.3-4})$$

III.4 CALCULUL SURSEI DE ENTROPIE

În termodinamica clasică diferențiala energiei interne a unei faze de compoziție variabilă este dată de ecuația lui Gibbs:

$$dE = TdS - pdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (\text{III.4-1})$$

unde μ_i este potențialul chimic.

Dacă lucrul nu este numai un lucru de comprimare sau dilatare, ci este dat și de alte forțe F_a care produc lucru la variația parametrilor f_a , ecuația (III.4-1) se scrie:

$$dE = TdS - pdV + \sum_a F_a df_a + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (\text{III.4-2})$$

dn_i rezultă atât din schimbul de componenți cu mediul exterior cât și ca urmare a unor reacții chimice adică:

$$dn_i = d_e n_i + d_r n_i$$

astfel că relația (III.4-2) devine:

$$dE = TdS - pdV + \sum_a F_a df_a + \sum_{i=1}^n \mu_i d_e n_i + \sum_{i=1}^n \mu_i d_r n_i \quad (\text{III.4-3})$$

dar potrivit relației (III.1-5): $d_r n_i = \gamma_i d\lambda$, astfel că:

$$dE = TdS - pdV + \sum_a F_a df_a + \sum_{i=1}^n \mu_i d_e n_i + \sum_{i=1}^n \mu_i \gamma_i d\lambda \quad (\text{III.4-4})$$

În cazul în care lucrul este exclusiv de comprimare sau dilatare și dn_i provin numai dintr-o reacție chimică relația (III.4-4) se simplifică astfel:

$$dE = TdS - pdV + \sum_{i=1}^n \mu_i \gamma_i d\lambda \quad (\text{III.4-5})$$

Comparând ecuația (III.4-5) cu relația (III.1-8) rezultă:

$$A_i = - \sum_{i=1}^n \gamma_i \mu_i \quad (\text{III.4-6})$$

Cu relația (III.4-6) ecuația (III.4-4) ia forma:

$$dE = TdS - pdV + \sum_a F_a df_a + \sum_{i=1}^n \mu_i d_e n_i - Ad\lambda \quad (\text{III.4-7})$$

Din această ultimă relație expresia variației de entropie este:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \sum_a \frac{F_a}{T} df_a - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} d_e n_i + \frac{A}{T} d\lambda \quad (\text{III.4-8})$$

Se consideră două domenii (elemente) vecine, foarte mici, α și β ale unui sistem și se presupune că mărimile intensive au pretutindeni în cele două domenii aceleași valori T, p, μ_i, F_a respectiv T', p', μ'_i, F'_a .

Se admite că la suprafața de separare a celor două elemente mărimile intensive își schimbă brusc valoarea. Se mai presupune de asemenea că elementele sunt situate în spațiu unul față de celălalt astfel încât saltul mărimilor intensive să fie unidimensional, de exemplu de-a lungul axei x . Ca urmare a diferențelor dintre valorile parametrilor intensivi, între elementele α și β se petrec procese ireversibile (transport de energie, difuzie...) pentru care:

$$dS = d_e S + d_i S = \frac{dQ}{T} + d_i S$$

Dacă variația entropiei elementului α s-ar face pe cale reversibilă atunci s-ar respecta ecuația (III.4-8).

Dacă elementul β ar schimba cantitatea de căldură dQ și componenții $d_e n_i$ la temperatura T' în mod reversibil atunci:

$$d_e S = \frac{1}{T'} dE + \frac{p'}{T'} dV - \sum_a \frac{F'_a}{T'} df_a - \sum_{i=1}^n \frac{\mu'_i}{T'} d_e n_i \quad (\text{III.4-9})$$

De aici se obține pentru $d_i S$ expresia:

$$\begin{aligned} d_i S = dS - d_e S = & \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) dE + \left(\frac{p}{T} - \frac{p'}{T'} \right) dV - \\ & - \sum_a \left(\frac{F_a}{T} - \frac{F'_a}{T'} \right) df_a - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu'_i}{T'} \right) d_e n_i + \frac{A}{T} d\lambda \end{aligned}$$

sau:

$$d_i S = \Delta \left(\frac{1}{T} \right) dE + \Delta \left(\frac{p}{T} \right) dV - \sum_a \Delta \left(\frac{F_a}{T} \right) df_a - \sum_{i=1}^n \Delta \left(\frac{\mu_i}{T} \right) d_e n_i + \frac{A}{T} d\lambda \quad (\text{III.4-10})$$

Viteza producerii de entropie în procesul ireversibil considerat va fi:

$$\frac{d_i S}{dt} = \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \frac{dE}{dt} + \Delta \left(\frac{p}{T} \right) \frac{dV}{dt} - \sum_a \Delta \left(\frac{F_a}{T} \right) \frac{df_a}{dt} - \sum_{i=1}^n \Delta \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \frac{d_e n_i}{dt} + \frac{A}{T} \frac{d\lambda}{dt} \quad (\text{III.4-11})$$

Se fac următoarele notații: $\frac{dE}{dt} = J_E$; $\frac{dV}{dt} = J_V$; $\frac{dF_a}{dt} = J_a$; $\frac{d_e n_i}{dt} = J_i$; și

$$\frac{d\lambda}{dt} = J_C$$

astfel că relația (III.4-11) devine:

$$\frac{d_i S}{dt} = \Delta \left(\frac{1}{T} \right) J_E + \Delta \left(\frac{p}{T} \right) J_V - \sum_a \Delta \left(\frac{F_a}{T} \right) J_a - \sum_{i=1}^n \Delta \left(\frac{\mu_i}{T} \right) J_i + \frac{A}{T} J_C \quad (\text{III.4-12})$$

Ecuția (III.4-12) poate fi ușor scrisă într-o formă care să exprime sursa de entropie potrivit formulării locale a principiului al doilea. Astfel dacă se consideră că elementul α este înconjurat de elementul β și că variația parametrilor intensivi este continuă în întreg spațiu, în toate direcțiile, fluxurile unidimensionale J_E , J_V , J_a , J_i și J_C se înlocuiesc cu vectorii fluxurilor respective: \mathbf{J}_E , \mathbf{J}_V , \mathbf{J}_a , \mathbf{J}_i și \mathbf{J}_C , iar diferențele Δ cu gradientii mărimilor respective, astfel că ecuația (III.4-12) devine:

$$\begin{aligned} \sigma = & \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) \mathbf{J}_E + \text{grad} \left(\frac{p}{T} \right) \mathbf{J}_V - \sum_a \text{grad} \left(\frac{F_a}{T} \right) \mathbf{J}_a - \\ & - \sum_{i=1}^n \text{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \mathbf{J}_i + \frac{A}{T} \tilde{J}_C \end{aligned} \quad (\text{III.4-13})$$

unde \tilde{J}_C este valoarea lui J_C pentru unitatea de volum a elementului considerat.

O analiză atentă a relațiilor (III.4-12) și (III.4-13) duce la observația potrivit căreia *producerea de entropie* sau *sursa de entropie* sunt sume de produse între diferențe sau gradienti ai anumitor mărimi intensive și viteze de variație ale unor mărimi extensive. Se observă că aceste diferențe sau gradienti ai unor mărimi intensive sunt cauza ireversibilității proceselor. Astfel diferența de temperatură este cauza transportului de energie, diferența potențialelor

chimice dă naștere difuziei, afinitatea chimică stimulează desfășurarea unei reacții chimice, etc.

Diferențele sau gradientii mărimilor intensive se numesc *forțe termodinamice* și se notează cu X , astfel:

$$X_E = \text{grad}\left(\frac{1}{T}\right) = -\text{grad}\left(\frac{T}{T^2}\right)$$

$$X_V = \text{grad}\left(\frac{p}{V}\right)$$

$$X_a = -\text{grad}\left(\frac{F_a}{T}\right)$$

$$X_i = -\text{grad}\left(\frac{\mu_i}{T}\right)$$

$$X_C = \frac{A}{T}$$

Existența forțelor termodinamice determină desfășurarea unor procese ireversibile care se manifestă prin variația sau curgerea unor mărimi extensive (energie, masă) sau prin apariția unor substanțe și dispariția altora în cursul reacțiilor chimice. Vitezele acestor fenomene se numesc *fluxuri termodinamice*.

Pentru transportul unor mărimi extensive fluxurile termodinamice se exprimă prin vectorii fluxurilor acestor mărimi extensive, iar pentru o reacție chimică prin scalarul $\frac{d\lambda}{dt}$ al vitezei de reacție.

Cu ajutorul acestor relații expresia sursei de entropie, (relația III.4-13) devine:

$$\sigma = X_E J_E + X_V J_V + \sum_a X_a J_a + \sum_{i=1}^n X_i J_i + X_C \tilde{J}_C$$

sau:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n X_i J_i \quad (\text{III.4-14})$$

Sursa de entropie în întregul volum se numește *producție de entropie* și are expresia:

$$P = V \sum_{i=1}^n X_i J_i \quad (\text{III.4-15})$$

III.5 MECANISMUL PROCESELOR IREVERSIBILE

Cu ajutorul noțiunilor : *sursă de entropie, forțe și fluxuri termodinamice* se poate descrie în detaliu mecanismul proceselor ireversibile.

Un proces ireversibil este cauzat de o forță dinamică (diferență de temperatură, diferențe de forțe mecanice sau potențiale chimice, afinitate chimică) rezultată din diferențe de mărimi intensive. Procesul ireversibil declanșat de aceste forțe se manifestă prin dislocarea energiei sau masei prin desfășurarea unei reacții chimice. Experiența arată că toate fluxurile termodinamice conjugate cu forțele variază în sensul micșorării forțelor până la anularea lor.

În cursul proceselor ireversibile se petrec fenomene caracteristice secundare cu consecințe importante pentru mecanismul procesului. S-a constatat de exemplu că gradientul de temperatură nu produce numai fluxul conjugat lui de energie, dar nici gradientul de concentrație nu produce numai fluxul conjugat lui de materie. Așa cum s-a arătat deja gradientul de temperatură determină și un flux de substanță adică *termodifuzia* și de asemenea gradientul de concentrație crează un flux de energie adică *efectul Dufour*. Acestea sunt fluxuri cuplate cu forțele date. Strict formal descrierea mecanismului unui astfel de proces este:

- forța primară X_1 produce fluxul conjugat cu ea J_1 care are tendința de a reduce forța la zero;
- cu fluxul J_1 se cuplează fluxul J_2 care îndepărtează sistemul de la starea de echilibru dând naștere forței X_2 ;
- forța secundară X_2 declanșează fluxul conjugat J_2 care are tendința de a reduce la zero forța X_2 ;

- fluxul J_2' micșorează fluxul J_2 sensurile lor fiind opuse;
- ca urmare a cuplării J_2' produce fluxul J_1' cu sens opus lui J_1 ;
- fluxul J_1' abate sistemul de la starea de echilibru și dă naștere

forței conjugate X_1' care frânează dispariția forței primare.

Ca urmare a proceselor concurente, conjugate și cuplate procesul ireversibil tinde spre echilibru frânat de cuplarea reciprocă a fluxurilor – „se observă asemănarea cu principiul lui *Le Châtelier*”.

Dacă sistemul este lăsat numai pe seama lui, atunci după un timp, toate forțele atât cele primare, cât și cele secundare se anulează, sistemul atingând starea de echilibru. Această stare este de fapt atinsă asimptotic printr-un proces cu un mecanism intern complicat. Aplicând această tratare formală a procesului drept supoziție a fluxurilor conjugate și cuplate, trebuie să se țină seama permanent de faptul că fluxul real observat în sistem în cursul procesului ireversibil este de fapt un fenomen unic, indivizibil. Astfel în cazul termodifuziei, fluxul de energie și cel de termodifuzie sunt ambele legate de fluxul acelorasi molecule purtătoare de energie. O consecință importantă a acestui mecanism se desprinde în situația în care se menține constantă una sau mai multe forțe, de exemplu gradientul de temperatură. În acest caz fluxul conjugat cu această forță, adică transportul de energie atrage după sine fluxul cuplat de substanță, *termodifuzia* și dă naștere în măsură din ce în ce mai mare unei alte forțe și anume *gradientului de concentrație*. Acest gradient produce la rândul lui fluxul conjugat cu gradientul de temperatură. Deoarece forța primară, care declanșează toate aceste procese, gradientul de temperatură, este constantă și acționează permanent, forța indusă va crește până ce fluxul conjugat de difuzie echilibrează fluxul de termodifuzie cuplat cu forța primară. Din acest moment, fluxul total de substanță se anulează iar forța indusă, gradientul de concentrație, nu-și mai schimbă valoarea. Fluxul de energie atinge de asemenea o valoare constantă. Prin urmare, în sistem vor acționa o forță termică constantă, o altă forță constantă, gradientul de concentrație, un flux constant de energie și un flux constant, egal cu zero, de substanță. Sistemul deși nu se găsește în starea de echilibru și deși are loc în el neîntrerupt procesul ireversibil de transport de energie, rămâne neschimbat în timp. Toate proprietățile termodinamice rămân constante în orice loc al sistemului.

Așa cum se știe în cursul unui proces ireversibil sursa de entropie este totdeauna pozitivă și valoarea sa nu rămâne constantă. Pe măsură ce forțele termodinamice scad treptat în cursul procesului ireversibil, în aceeași măsură scad și fluxurile și ca urmare valoarea sursei de entropie, σ , scade și ea devenind egală cu zero când sistemul atinge starea de echilibru.

În cazul unui proces ireversibil cu valori date constante ale forțelor termodinamice, sursa de entropie de asemenea scade la începutul procesului ireversibil, dar ea nu poate deveni egală cu zero deoarece sistemul nu atinge starea de echilibru, acesta tinde spre acea stare staționară în care forțele și fluxurile termodinamice au valori constante și prin urmare σ atinge o valoare constantă și minimă.

IV. ECUAȚII FENOMENOLOGICE

IV.1 ECUAȚII FENOMENOLOGICE ȘI COEFICIENȚI FENOMENOLOGICI

S-a observat că orice flux termodinamic poate fi determinat cel puțin în principiu de orice forță, fie ca flux conjugat, fie ca flux cuplat. Această afirmație nu are valabilitate generală. De exemplu afinitatea chimică poate determina viteza de reacție dar nu și un transport de substanță sau energie.

Pentru studiul stabilității stării staționare în domeniul liniar mai întâi trebuie să se analizeze dependența dintre fluxurile termodinamice J_i și forțele termodinamice X_i adică să se stabilească funcția $J_i = f_i \{(X_k)\}$. Deoarece nu se cunoaște expresia analitică a funcției f_i , se dezvoltă fluxul J_i în serie de puteri ale variabilei X_k luând drept stare de referință echilibrul termodinamic, $X_k = 0$:

$$J_i = f_i \{(X_k)\} = J_i(0) + \sum_k \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_k} \right)_0 X_k + \frac{1}{2!} \sum_{k,m,k \neq m} \frac{\partial^2 J_i}{\partial X_k \partial X_m} X_k X_m \dots \quad (\text{IV.1-1})$$

Dacă forțele termodinamice sunt slabe, deci sistemul se află în vecinătatea echilibrului, atunci termenul de ordinul doi și cei superiori lui se anulează. Cum primul termen din membrul drept este zero rezultă:

$$J_i = \sum_{k=1}^r \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_k} \right)_0 X_k = \sum_{k=1}^r L_{ik} X_k; \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{IV.1-2})$$

Pentru procesele ireversibile care nu sunt departe de echilibru fluxurile J_i sunt într-o primă aproximație dependente liniar de forțele termodinamice, dependențe numite *ecuații fenomenologice*:

$$J_i = \sum_{k=1}^r L_{ik} X_k; \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{IV.1-3})$$

Coeficienții L_{ik} se numesc *coeficienți fenomenologici* și pot fi funcții arbitrare de parametri de stare (temperatură, presiune, compoziție) și se presupune că nu depind de fluxurile J_i sau de forțele X_k .

Baza acestei ipoteze generale o constituie o serie de legi fenomenologice bine cunoscute:

- *Legea lui FOURIER* pentru conducția termică, care spune că fluxul de căldură este o funcție liniară de gradientul de temperatură;
- *Legea lui FICK* care stabilește relația liniară dintre fluxul de difuzie de materie și gradientul de concentrație;
- *Legea lui OHM*, sub formă diferențială arată că există o relație liniară între densitatea curentului electric de conducție și câmpul electric;
- *Legea* potrivit căreia viteza de reacție în stări apropiate de echilibru este în relație liniară cu afinitatea chimică.

Ipoteza dependenței liniare a fluxurilor J_i de forțele X_k este valabilă în domeniul liniar al proceselor ireversibile.

Coeficienții diagonali L_{ii} ai matricei L_{ik} se numesc *coeficienți proprii* și sunt determinați de forțele care duc la apariția fluxurilor conjugate și pot fi:

- coeficienți de conductibilitate termică;
- coeficienți de conductibilitate electrică,
- coeficienți de difuzie.

Coeficienții nediagonali L_{ik} ($i \neq k$) ai matricei L_{ik} se numesc *coeficienți mutuali* și sunt determinați de interferența (suprapunerea) a două procese ireversibile, i și k , de exemplu: coeficienți de termodifuzie.

Ecuatiile fenomenologice (IV.1-3) constituie expresia matematică a efectelor de cuplare. De exemplu în cazul a două forțe termodinamice ecuațiile (IV.1-3) se scriu:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 \end{aligned} \tag{IV.1-4}$$

Aceste două ecuații liniare pentru fluxurile J_1 și J_2 pot fi obținute chiar dacă sistemul este supus inițial doar la o singură forță termodinamică. De exemplu dacă forța primară, X_1 , este gradientul de temperatură generează fluxul conjugat de energie $L_{11}X_1$, dar determină și fluxul de substanță, termodifuzia, $L_{21}X_1$, care are același sens cu fluxul de energie. Fluxul de

substanță $L_{21}X_1$ determină apariția gradientului de concentrație X_2 , care la rândul său dă naștere fluxului conjugat, adică transportului de substanță $L_{22}X_2$ care se opune fluxului de termodifuzie $L_{21}X_1$. Odată cu fluxul de substanță are loc și un transport de energie, $L_{12}X_2$, care se opune fluxului inițial de energie $L_{11}X_1$. Rezultă că fluxurile de energie J_1 și de substanță J_2 sunt rezultatele fluxurilor conjugate și cuplate cu forțele respective. Aceleași condiții sunt valabile și pentru cazul în care asupra sistemului acționează două forțe inițiale: gradientul de temperatură și gradientul de concentrație. Rezultă că:

- fluxul de energie J_1 este determinat atât de gradientul de temperatură X_1 cât și de cel de concentrație X_2 ;
- fluxul de substanță J_2 este determinat atât de gradientul de concentrație X_2 cât și de cel de temperatură X_1 .

Fluxul de energie și forța termică sunt mărimi *conjugate* în timp ce fluxul de energie și forța de concentrație sunt mărimi *cuplate*. Similar fluxul de substanță și forța de concentrație sunt mărimi *conjugate*, iar fluxul de substanță și forța termică sunt mărimi *cuplate*.

Două efecte ca acestea: flux de energie produs de forța de concentrație și flux de substanță produs de forța termică se numesc *efecte încrucișate*.

În general se consideră efecte încrucișate acele legături care există între două fluxuri J_k și J_l și forțele conjugate cu ele X_k și X_l , în care forța X_k produce fluxul cuplat J_l , iar forța X_l produce fluxul cuplat J_k . În această interdependență a fluxurilor și forțelor termodinamice există o restricție care provine din *principiul de simetrie al lui Curie*. Conform acestui principiu este exclus ca o cauză fizică (forță) cu o simetrie tensorială mai mare să producă un efect cu o simetrie mai mică. Astfel un scalar nu poate avea un efect vectorial, după cum nici un vector nu poate produce un efect cu caracter tensorial (o mărime scalară este un tensor de ordinul 0 și are o componentă, iar un vector este un tensor de ordinul 1 și are r componente).

În termodinamica proceselor ireversibile conform acestui principiu o forță termodinamică scalară nu poate produce un flux vectorial fie că acesta este conjugat, fie că este cuplat. În consecință un flux termodinamic dat este funcție numai de acele forțe care au același caracter vectorial ca și fluxul considerat, consecință valabilă și în cazul ecuațiilor (IV.1-3). Rezultă de aici nu numai imposibilitatea apariției unui flux vectorial cuplat cu o forță scalară, dar și imposibilitatea unui efect încrucișat, adică apariția unui flux scalar produs de o forță vectorială.

IV.2 SURSA DE ENTROPIE FUNCȚIE PĂTRATICĂ DE FORȚE TERMODINAMICE

Considerând două procese ireversibile cuplate potrivit relațiilor (IV.1-4), (III.3-4) și (III.5-14) rezultă:

$$\sigma = \sum_i X_i J_i = X_1 J_1 + X_2 J_2 = (L_{11} X_1 + L_{12} X_2) X_1 + (L_{21} X_1 + L_{22} X_2) X_2 > 0$$

deci:

$$L_{11} X_1^2 + L_{12} X_1 X_2 + L_{21} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 > 0$$

sau:

$$L_{11} X_1^2 + (L_{12} + L_{21}) X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 > 0, \text{ sau încă:}$$

$$X_2^2 \left[L_{11} \left(\frac{X_1}{X_2} \right)^2 + (L_{12} + L_{21}) \frac{X_1}{X_2} + L_{22} \right] > 0$$

Relația din paranteză este o ecuație de gradul doi în $\frac{X_1}{X_2}$. Cum, $X_1 \neq 0$

și $X_2 \neq 0$, pentru ca $\sigma > 0$, trebuie ca $L_{11} > 0$ și discriminantul să fie negativ, adică ecuația să aibă rădăcini imaginare:

$$L_{11} > 0; \Delta = (L_{12} + L_{21})^2 - 4L_{11}L_{22} < 0 \Rightarrow L_{22} > 0$$

rezultă că întotdeauna coeficienții proprii L_{ii} sunt pozitivi, iar cei mutuali L_{ik} , $i \neq k$, pot fi pozitivi sau negativi.

IV.3 PRINCIPIUL LUI ONSAGER

Scriind în aproximația liniară (rel. IV.1-3) dependența fluxurilor J_i de forțele X_k sub formă matricială:

$$\begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ \vdots \\ J_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots & L_{1k} \\ L_{21} & L_{22} & \cdots & L_{2k} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ L_{n1} & L_{n2} & & L_{nk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_k \end{pmatrix}$$

postulatul lui Onsager se poate enunța astfel: matricea (L_{ik}) a coeficienților fenomenologici este simetrică, adică coeficienții fenomenologici încrucișați sunt egali: $L_{ik} = L_{ki}$.

Ecuația de reciprocitate a lui Onsager reprezintă un postulat rezultat din generalizarea observațiilor experimentale, la fel ca și principiile termodinamicii. Astfel în termodinamica fenomenologică relațiile de reciprocitate ale lui Onsager se postulează, în schimb în termodinamica statistică se pot obține pe cale deductivă.

Se consideră X_1, X_2, \dots, X_n , n forțe independente care acționează în sistem și q forțe cu valori constante: X_1, X_2, \dots, X_q . În cursul procesului ireversibil forțele independente $X_{q+1}, X_{q+2}, \dots, X_n$, variază până când sistemul ajunge în starea staționară și sursa de entropie, (ec. III.5-14), va avea o valoare minimă, adică va trebui să fie satisfăcută relația:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_m} = 0, \quad m = q + 1; q + 2; \dots, n \quad (\text{IV.3-1})$$

Cum $J_i = f_i(X_k)$, rezultă în general:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_m} = J_m + \sum_{j=1}^n X_j \frac{\partial J_j}{\partial X_m} \quad (\text{IV.3-2})$$

iar în starea staționară pentru $m = q + 1; q + 2; \dots, n$

$$J_m = - \sum_{j=1}^n X_j \left(\frac{\partial J_j}{\partial X_m} \right)_{\text{stat}} \quad (\text{IV.3-3})$$

Deoarece în starea staționară fluxul J_m este nul, din ecuația (IV.3-3) rezultă că:

$$\sum_{j=1}^n X_j \left(\frac{\partial J_j}{\partial X_m} \right)_{\text{stat}} = 0, \quad m = q+1; q+2; \dots, n \quad (\text{IV.3-4})$$

Ținând seama de expresia fenomenologică a fluxului (IV.1-3), rezultă:

$$\frac{\partial J_j}{\partial X_m} = L_{jm}$$

astfel că ecuațiile (IV.3-4) pentru stări staționare se prezintă sub forma:

$$\sum_{j=1}^n L_{jm} (X_j)_{\text{stat}} = 0, \quad m = q+1; q+2; \dots, n \quad (\text{IV.3-5})$$

În starea staționară J_m pentru $m = q+1; q+2; \dots, n$, sunt nule astfel că potrivit ecuației (IV.1-3) se poate scrie:

$$\sum_{j=1}^n L_{mj} (X_j)_{\text{stat}} = 0, \quad m = q+1; q+2; \dots, n \quad (\text{IV.3-6})$$

Din satisfacerea concomitentă, în starea staționară a ecuațiilor (IV.3-5) și (IV.3-6) rezultă:

$$L_{mj} = \sum_{k=1}^n a(m, k) L_{ik} \quad (\text{IV.3-7})$$

Ecuația (IV.3-7) exprimă legătura care există între elementele matriciale ale coeficienților fenomenologici, dar sub o formă foarte generală, expresiile $a(m, k)$ fiind cu totul necunoscute.

În anul 1931, L. Onsager a introdus în termodinamica proceselor ireversibile un postulat care precizează mai îndeaproape această legătură.

În virtutea acestui postulat în cazul unui sistem linear omogen de forțe independente și de fluxuri independente, expresiile $a(m, k)$ satisfac egalitatea: $a(m, k) = \delta_{mk}$ ($\delta_{mk} = 1$ pentru $m = k$; $\delta_{mk} = 0$ pentru $m \neq k$), adică matricea coeficienților fenomenologici este simetrică, de unde urmează că $L_{jm} = L_{mj}$.

Postulatul lui Onsager (simetria matricei coeficienților fenomenologici) nu rezultă din celelalte postulate ale termodinamicii, el constituie un principiu nou și fundamental. Ca și al doilea și al treilea principiu, postulatul lui Onsager găsește o justificare mai profundă pe baza unor considerații statistice care permit și precizarea limitelor sale de valabilitate.

IV.4 INVARIANTA RELAȚIILOR LUI ONSAGER LA TRANSFORMAREA FORȚELOR ȘI FLUXURILOR TERMODINAMICE

Plecând de la relațiile (III.5-14) și (IV.1-3)

$$\left(\sigma = \sum_{i=1}^n J_i X_i ; J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \right)$$

și dacă sunt satisfăcute relațiile lui Onsager, $L_{ik} = L_{ki}$ rezultă expresia lui X_i :

$$X_i = \sum_{k=1}^n L_{ik}^{-1} J_k, i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (IV.4-1)$$

și sursa de entropie devine:

$$\sigma = \sum_{i,k=1}^n L_{ik} X_i X_k = \sum_{i,k=1}^n L_{ik}^{-1} J_i J_k \quad (IV.4-2)$$

Realizând o transformare liniară și nesară a fluxurilor termodinamice înlocuind mărimile J_i cu mărimile date de ecuațiile:

$$J_i = \sum_{k=1}^n \lambda_{ik} J_k, i = 1, 2, \dots, n \quad (IV.4-3)$$

folosind relația de invarianță a sursei de entropie:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n J_i X_i = \sum_{i=1}^n J_i X_i \quad (\text{IV.4-4})$$

și relația (IV.4-3), forțele termodinamice transformate se pot scrie astfel:

$$X_i = \sum_{k=1}^n \lambda_{ki}^{-1} X_k \text{ și } X_i = \sum_{k=1}^n \lambda_{ki} X_k \quad (\text{IV.4-5})$$

Cu aceste noi forțe și fluxuri, ecuațiile fenomenologice corespunzătoare sunt:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Relațiile (IV.1-3), (IV.4-3) și (IV.4-5) permit să se scrie:

$$L_{im} = \sum_{j,k=1}^n \lambda_{ij} L_{jk} \lambda_{mk} \quad (\text{IV.4-6})$$

sau schimbând indicii și utilizând relațiile lui Onsager:

$$L_{im} = \sum_{j,k=1}^n \lambda_{ij} L_{jk} \lambda_{mk} = \sum_{j,k=1}^n \lambda_{ik} L_{kj} \lambda_{mj} = \sum_{j,k=1}^n \lambda_{ik} L_{jk} \lambda_{mj} = L_{mi} \quad (\text{IV.4-7})$$

Prin urmare rezultă că în cazul unei transformări liniare și nesingulare a forțelor și fluxurilor termodinamice efectuată cu păstrarea invarianței sursei de entropie relațiile lui Onsager se aplică și coeficienților fenomenologici care sunt conținuți în expresiile acestor noi forțe și fluxuri.

În demonstrarea relațiilor lui Onsager se admite că atât fluxurile cât și forțele termodinamice sunt independente. Cu toate acestea de cele mai multe ori este bine să se utilizeze forțe și fluxuri termodinamice dependente liniar. Apare întrebarea dacă relațiile lui Onsager mai sunt valabile pentru aceste ecuații fenomenologice formulate prin intermediul mărimilor dependente liniar. Această problemă se elucidează prin două teoreme:

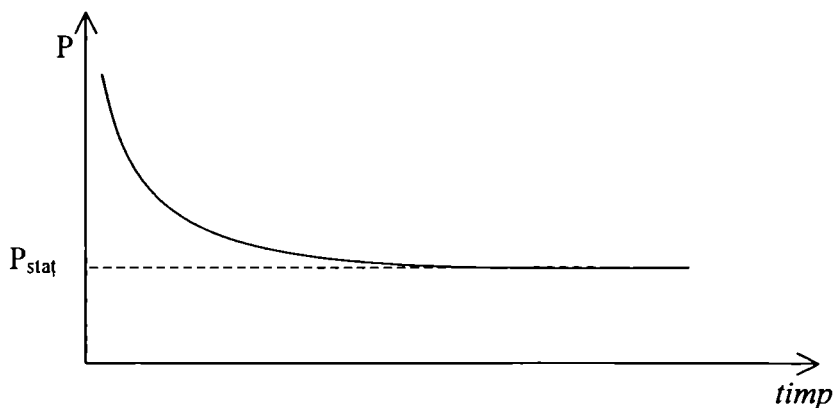
➤ o relație omogenă liniară între fluxurile termodinamice nu poate atinge valabilitatea relațiilor lui Onsager.

➤ dacă există relații omogene liniare pe de o parte între fluxuri și pe de altă parte între forțe nu există o definiție univocă a coeficienților fenomenologici și relațiile lui Onsager nu se mai verifică. Totuși este posibil totdeauna să se găsească un ansamblu de coeficienți fenomenologici care să satisfacă relațiile lui Onsager.

V. STĂRI STAȚIONARE

V.1 REGIM STAȚIONAR ȘI SURSA MINIMĂ DE ENTROPIE

Când un sistem este supus unor forțe termodinamice slabe el este îndepărtat puțin de la starea de echilibru. În acest caz se presupune că între forțe și fluxuri există o dependență liniară dată de ecuațiile fenomenologice (IV.1-3). Ori de câte ori sunt valabile aceste ecuații înseamnă că sistemul este în domeniul liniar al proceselor ireversibile. De asemenea în acest domeniu matricea coeficienților fenomenologici este simetrică (principiul lui Onsager). O forță termodinamică primară care se menține constantă dă naștere altor forțe induse care acționează în interiorul sistemului. Aceste forțe induse, inițial mai mari, scad în timp până când ating o valoare constantă. De asemenea fluxurile termodinamice conjugate și cuplate ating valoarea constantă sau unele chiar devin nule. Când forțele și fluxurile termodinamice rămân constante în timp, sistemul a atins *starea staționară*.



După terminologia lui Prigogine numărul forțelor care au o valoare constantă dă ordinul stării staționare: unu, doi,...etc. Rezultă că starea staționară de ordinul zero, stare către care tinde un sistem în care nici una din forțe nu are o valoare constantă este starea de echilibru.

Inițial când forțele termodinamice induse sunt mari, producția de entropie este mare. O dată cu scăderea forțelor termodinamice induse scade și producția de entropie până când sistemul atinge starea staționară în care producția de entropie este constantă și minimă, independentă de timp, așa cum se poate vedea și din figură:

Regimul staționar se definește ca o stare departe de echilibrul termodinamic, în care însă, derivatele locale ale mărimilor de stare în raport cu timpul sunt nule. Din această definiție rezultă că regimul staționar comportă o sursă de entropie finită care se anulează la echilibrul termodinamic. În anumite condiții, proprietățile regimului staționar sunt similare cu cele ale echilibrului termodinamic, cu alte cuvinte, regimului staționar i se poate asocia o valoare extremă a unei anumite funcții de stare și chiar mai mult decât atât, regimul staționar este stabil în raport cu perturbațiile locale. În cazul unei izolări adiabatică nu poate fi vorba de un regim staționar.

Proprietățile regimului staționar se supun unor condiții pentru a căror înțelegere se face apel la o serie de ipoteze:

- sistemul este închis într-un rezervor cu pereții rigizi;
- viteza baricentrică este atât de mică încât se pot substitui derivatele baricentrice cu cele locale în raport cu timpul;
- sistemul se găsește în echilibru mecanic, cu alte cuvinte, accelerația baricentrică, tensorul presiune vâscoasă și variația în timp a presiunii sunt neglijabile, iar forțele exterioare nu depind de timp;
- condițiile limită impuse sistemului nu depind de timp.

Aceste patru ipoteze sunt considerate ca bază a sistemelor staționare. Este util să se studieze un caz particular dar foarte important, definit și prin ipoteza suplimentară potrivit căreia coeficienții fenomenologici sunt niște constante. În condițiile în care toate aceste ipoteze sunt valabile se poate enunța *teorema lui Prigogine* referitoare la stările staționare: *în regim staționar sursa de entropie trece printr-un minim; această stare este stabilă în raport cu perturbațiile locale.*

Teorema producției minime de entropie a fost enunțată pentru prima dată de Prigogine sub forma: *în domeniul liniar tendința tuturor sistemelor termodinamice este de a evolua către starea staționară unde producția de entropie este minimă compatibilă cu condițiile la limită impuse $P_{stat} = \text{minim}$.* Este de înțeles că în absența forțelor primare sistemul tinde spre starea de echilibru. Cum condițiile la limită nu permit sistemului să ajungă la starea de echilibru, înseamnă că acesta se îndreaptă spre o stare în care producția de entropie este minimă, adică spre starea staționară.

Prin derivarea relației (III.5-15) rezultă:

$$dP = V \sum_i J_i dX_i + V \sum_i X_i dJ_i = d_x P + d_y P \quad (V.1-2)$$

ținând seama de expresia ecuațiilor fenomenologice și de relațiile de reciprocitate ale lui Onsager se obține:

$$\begin{aligned} d_x P &= V \sum_i J_i dX_i = V \sum_i \sum_k L_{ik} X_k dX_i = V \sum_i \sum_k L_{ki} X_k dX_i = \\ &= V \sum_k X_k d \left(\sum_i L_{ki} X_i \right) = V \sum_k X_k dJ_k = d_y P \end{aligned}$$

deci pentru domeniul liniar $d_x P = d_y P$ și evident:

$$dP = 2d_x P = 2d_y P \quad (V.1-3)$$

Se consideră că în sistem au loc numai reacții chimice, deci că sistemul are compoziție și temperatură constante. Forța și fluxul termodinamice au expresiile:

$$X_p = \frac{A_p}{T} \text{ și respectiv } J_p = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\lambda_p}{dt} \quad (V.1-4)$$

Prin urmare:

$$d_x P = V \sum_{p=1}^r J_p dX_p \quad (V.1-5)$$

$$\text{Cum: } A_p = - \sum_{i=1}^c \gamma_{ip} \mu_i \text{ și evident: } dX_p = - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^c \gamma_{ip} d\mu_i, \text{ relația (V.1-5)}$$

devine:

$$\begin{aligned} d_x P &= V \sum_{p=1}^r J_p \left(- \frac{1}{T} \sum_{i=1}^c \gamma_{ip} d\mu_i \right) = V \sum_p \frac{1}{V} \frac{d\lambda_p}{dt} \left(- \frac{1}{T} \sum_{i=1}^c \gamma_{ip} d\mu_i \right) = \\ &= - \frac{1}{T} \sum_p \sum_i \frac{d\lambda_p}{dt} \gamma_{ip} d\mu_i = - \frac{1}{T} \sum_i \left(\sum_p \frac{d\lambda_p}{dt} \gamma_{ip} \right) d\mu_i \end{aligned} \quad (V.1-6)$$

$$\text{Pentru } r \text{ reacții: } dn_i = \sum_{p=1}^r \gamma_{ip} d\lambda_p, \text{ astfel relația (V.1-6) devine:}$$

$$d_x P = -\frac{1}{T} \sum_i \frac{dn_i}{dt} d\mu_i \quad (\text{V.7-7})$$

Variația potențialului chimic al componentului i , în cele r reacții este dată de relația:

$$d\mu_i = \sum_{\rho=1}^r \frac{\partial \mu_i}{\partial n_{\rho}} dn_{\rho} \quad (\text{V.1-8})$$

Înmulțind și împărțind relația (V.1-8) cu dt și introducând rezultatul în relația (V.1-7) rezultă:

$$d_x P = -\frac{1}{T} \sum_i \sum_{\rho} \frac{\partial \mu_i}{\partial n_{\rho}} \cdot \frac{dn_i}{dt} \cdot \frac{dn_{\rho}}{dt} \cdot dt \quad (\text{V.1-9})$$

Conform condiției de stabilitate Gibbs-Duhem sistemul rămâne stabil în raport cu procesul de difuzie deoarece forma pătratică a ecuației (V.1-9) este pozitivă:

$$\sum_i \sum_{\rho} \frac{\partial \mu_i}{\partial n_{\rho}} \cdot \frac{dn_i}{dt} \cdot \frac{dn_{\rho}}{dt} \geq 0, \quad i=1,2,\dots,c \quad (\text{V.1-10})$$

astfel că din relația (V.1-9) rezultă că:

$$d_x P \leq 0$$

Având în vedere ecuația (V.2-3), teorema lui Prigogine este demonstrată:

$$dP \leq 0 \text{ sau } \frac{dP}{dt} \leq 0 \quad (\text{V.1-11})$$

Deoarece relația (V.1-3) este valabilă numai în domeniul liniar al termodinamicii proceselor ireversibile rezultă că teorema lui Prigogine sau teorema producției minime de entropie, dată de relația (V.1-11) este valabilă numai în acest domeniu. Totuși pentru obținerea inegalității (V.1-11) nu s-a folosit nici o relație valabilă numai în cazul domeniului liniar, rezultă că

această inegalitate are o valabilitate mai generală, adică este valabilă atât în domeniul liniar cât și neliniar al termodinamicii ireversibile. Prin urmare evoluția în timp a sistemelor este dată de relația: $dP \leq 0$. Cazul limită de egalitate se realizează numai la starea staționară dacă există. În domeniul liniar întotdeauna la starea staționară este valabilă egalitatea, pe când în domeniul neliniar egalitatea se realizează numai când starea staționară este valabilă.

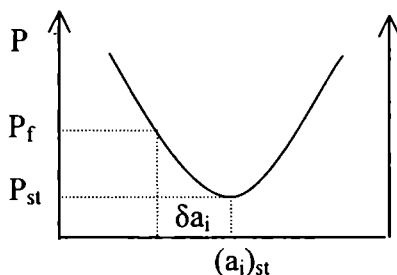
Inegalitatea $dP \leq 0$ exprimă forma generală a criteriului de evoluție dat de Glansdorf și Prigogine (1954) și arată variația forțelor termodinamice din interiorul sistemului întotdeauna se modifică astfel încât producția de entropie a sistemului să fie cât mai mică. Acest criteriu este îndeplinit indiferent de natura relațiilor care există între forțe și fluxuri (liniare sau neliniare). Datorită gradului înalt de generalizare acest criteriu a fost numit **criteriul universal al evoluției**.

V.2 STABILITATEA STĂRII STAȚIONARE ÎN DOMENIUL LINIAR

Se studiază stabilitatea stării staționare la *perturbații* sau *fluctuații* în cazul în care sunt valabile ecuațiile fenomenologice și relațiile de reciprocitate ale lui Onsager, deci în domeniul liniar, unde guvernează principiul producției minime de entropie. Este bine să se specifice semnificația noțiunilor:

- *fluctuație internă*: este întâmplătoare, apare și dispare în interiorul sistemului independent de mediul înconjurător, deci este obiectivă;
- *perturbație*: este indusă din afara sistemului, natura și amplitudinea ei depind de experimentator, este deci subiectivă.

Pentru studiul stării staționare se reprezintă grafic producția de entropie, P , în funcție de un parametru intensive, a_i , care determină starea staționară.



Orice perturbație sau fluctuație δa_i , suferită de unul dintre parametrii de la valoarea corespunzătoare stării staționare, $(a_i)_{stat}$ îndepărtează sistemul de la starea staționară și deci în starea perturbată sistemul va produce mai multă entropie:

$$P_{final} - P_{stat} > 0 \quad (V.2-1)$$

Această inegalitate este evidentă, dar poate fi demonstrată din considerente cantitative. Astfel dacă X_i^0 este forța termodinamică corespunzătoare stării staționare și δX_i este abaterea de la starea staționară datorită perturbațiilor sau fluctuațiilor, pentru starea perturbată se poate scrie:

$$X_i = X_i^0 + \delta X_i \quad (V.2-2)$$

$$\text{Cum: } J_i = \sum_{k=1}^r L_{ik} X_k, \quad \sigma = \sum_i J_i X_i \text{ și } P = \sigma V = V \sum_i J_i X_i$$

inegalitatea (V.2-1) devine:

$$\begin{aligned} \delta P &= V \sum [(J_i X_i)_{fin} - (J_i X_i)_{st}] = V \sum [L_{ik} X_k (X_i^0 + \delta X_i) - L_{ik} X_k^0 X_i^0] = \\ &= V \sum [L_{ik} (X_k^0 + \delta X_k) (X_i^0 + \delta X_i) - L_{ik} X_k^0 X_i^0] \end{aligned}$$

sau:

$$\begin{aligned} \delta P &= V \sum [L_{ik} X_k^0 X_i^0 + L_{ik} X_i^0 \delta X_k + L_{ik} X_k^0 \delta X_i + L_{ik} \delta X_k \delta X_i - L_{ik} X_k^0 X_i^0] = \\ &= V \sum [L_{ik} X_i^0 \delta X_k + L_{ik} X_k^0 \delta X_i + L_{ik} \delta X_k \delta X_i] \end{aligned} \quad (V.2-3)$$

Deoarece starea staționară se caracterizează prin producție minimă de entropie, adică: $\left(\frac{\partial P}{\partial X_i} \right)_{X_i=X_i^0} = 0$ rezultă:

$$\sum [L_{ik} X_i^0 \delta X_k + L_{ik} X_k^0 \delta X_i] = 0$$

Cum: pentru orice $X_i \neq 0 \Rightarrow P > 0$

$$P = V\sigma = V \sum_i X_i J_i = V \sum_i X_i L_{ik} X_k > 0,$$

rezultă că $\delta P = V \sum_i L_{ik} \delta X_i \delta X_k > 0$ și astfel se demonstrează inegalitatea (V.2-1).

Întotdeauna o abatere de la starea staționară crează o creștere de entropie:

$$P_{fin} = P_{st} + \delta P > P_{st}$$

Inegalitatea (V.2-1) constituie criteriul de stabilitate a stării staționare în domeniul liniar și exprimă faptul că evoluția unui sistem datorită perturbațiilor sau fluctuațiilor pornind de la starea staționară este imposibilă deoarece intră în contradicție cu inegalitatea (V.1-11), care exprimă criteriul de evoluție spre starea staționară, unde producția de entropie este minimă. Rezultă că în domeniul liniar fluctuațiile sau perturbațiile regresează nu amplifică. Inegalitatea (V.1-11), pentru domeniul liniar exprimă teorema producției minime de entropie. În acest caz producția de entropie joacă rolul unui potențial termodinamic, așa cum entropia sau producția de entropie sunt potențiale termodinamice pentru sistemele izolate.

Prigogine spune că: *ori de câte ori se poate defini un potențial termodinamic se poate descrie o lume stabilă în care sistemele urmează o evoluție care le conduce spre o stare statistică definitivă. În vecinătatea echilibrului termodinamic sistemele se adaptează constrângerilor impuse în scopul atingerii unei stări pentru care producția de entropie este minimă.*

Se poate spune că atât sistemele izolate cât și cele supuse unor forțe termodinamice slabe sunt imune la fluctuații sau perturbații. Rezultă de aici că în domeniul liniar al proceselor ireversibile este imposibilă apariția ordinii. Atât timp cât starea staționară este stabilă sistemul nu poate evolua datorită perturbațiilor sau fluctuațiilor către structuri ordonate în spațiu sau timp.

VI. ECUAȚII FENOMENOLOGICE PENTRU REACȚII CHIMICE

VI.1 EXPRESIA VITEZEI DE REACȚIE

Se consideră un sistem izolat format din c componenți și în care au loc r reacții chimice (se consideră că în sistem nu au loc fenomene de relaxare). În aceste condiții se poate stabili o expresie pentru sursa de entropie, σ , ca funcție de viteza de reacție.

Se știe că:

$$TdS - dE - pdV = - \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (\text{VI.1-1})$$

cum $dn_i = \sum_{j=1}^r \gamma_{ij} d\lambda$, relația (VI.1-1) devine:

$$TdS - dE - pdV = - \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^r \gamma_{ij} \mu_i d\lambda \quad (\text{VI.1-2})$$

Ținând seama de expresia afinității chimice: $-A_j = \sum_{i=1}^c \gamma_{ij} \mu_i$, relația (VI.1-2) se poate scrie:

$$TdS - dE - pdV = \sum_{j=1}^r A_j d\lambda \quad (\text{VI.1-3})$$

Sistemul fiind izolat sunt îndeplinite condițiile:

- ✓ $E = \text{constant}, \Rightarrow dE = 0$;
- ✓ $V = \text{constant}, \Rightarrow dV = 0$;
- ✓ $dS = d_i S$, pentru că $d_e S = 0$

cu care relația (VI.1-3) se scrie:

$$T d_i S = \sum_{j=1}^r A_j d\lambda, \text{ sau: } d_i S = \sum_{j=1}^r \frac{A_j}{T} d\lambda \quad (\text{VI.1-4})$$

Introducând această ultimă relație în expresia sursei de entropie se obține:

$$\sigma = \frac{1}{V} \cdot \frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^r \frac{A_j}{T} \frac{d\lambda}{dt} \quad (\text{VI.1-5})$$

Cum viteza de reacție se definește ca fiind: $v = \frac{d\lambda}{V dt}$, sursa de entropie devine:

$$\sigma = \sum_{j=1}^r \frac{A_j v_j}{T} \quad (\text{VI.1-6})$$

În absența fenomenelor de relaxare expresia sursei de entropie este deci:

$$\sigma = \frac{A v}{T} \quad (\text{VI.1-7})$$

Viteza de reacție, v se definește cu ajutorul legii de conservare a masei în funcție de fracțiile de masă, $(c_p)_i$, astfel:

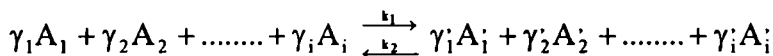
$$\gamma_i v = \frac{\partial (c_p)_i}{\partial t} \quad (\text{VI.1-8})$$

unde γ_i sunt coeficienții stoechiometrici ai componentilor din reacția considerată. Având în vedere că afinitatea chimică, A , se definește în funcție de produsul dintre coeficienții stoechiometrici și potențialele chimice ale tuturor componentilor din sistem, reacțiile ireversibile sunt descrise de ecuații fenomenologice de tipul:

$$v = L \frac{A}{T} \quad (\text{VI.1-9})$$

Această ecuație fenomenologică se aplică numai reacțiilor care nu se află prea departe de echilibru.

În scopul stabilirii domeniului de aplicabilitate a ecuațiilor fenomenologice pentru reacții chimice se studiază un sistem ideal în care are loc reacția:



caracterizată prin constanta de viteză k_1 în sens direct și prin constanta de viteză k_2 în sens invers.

Ecuatia cinetică a reacției este:

$$v = \bar{v} - \bar{v} = k_1 (c_p)_{1_1}^{r_1} (c_p)_{2_2}^{r_2} \dots (c_p)_{i_i}^{r_i} - k_2 (c'_p)_{1_1}^{r_1} (c'_p)_{2_2}^{r_2} \dots (c'_p)_{i_i}^{r_i}$$

$$\text{sau: } v = k_1 (c_p)_{1_1}^{r_1} (c_p)_{2_2}^{r_2} \dots (c_p)_{i_i}^{r_i} \left[1 - \frac{k_2 (c'_p)_{1_1}^{r_1} (c'_p)_{2_2}^{r_2} \dots (c'_p)_{i_i}^{r_i}}{k_1 (c_p)_{1_1}^{r_1} (c_p)_{2_2}^{r_2} \dots (c_p)_{i_i}^{r_i}} \right] \quad (\text{VI.1-10})$$

Cum raportul constantelor de viteză ale reacțiilor opuse este constanta de echilibru chimic K_{ech} , relația (VI.1-10) devine:

$$v = k_1 (c_p)_{1_1}^{r_1} (c_p)_{2_2}^{r_2} \dots (c_p)_{i_i}^{r_i} \left[1 - \frac{(c'_p)_{1_1}^{r_1} (c'_p)_{2_2}^{r_2} \dots (c'_p)_{i_i}^{r_i}}{K_{\text{ech}} (c_p)_{1_1}^{r_1} (c_p)_{2_2}^{r_2} \dots (c_p)_{i_i}^{r_i}} \right] \quad (\text{VI.1-11})$$

Din considerații cunoscute expresia afinității chimice este:

$$A = - \left(\sum_{i=1}^i \gamma_i \mu_i - \sum_{i=1}^i \gamma_i \mu_i \right) = RT \ln \frac{K_{\text{ech}}}{\frac{(c'_p)_{1_1}^{r_1} (c'_p)_{2_2}^{r_2} \dots (c'_p)_{i_i}^{r_i}}{(c_p)_{1_1}^{r_1} (c_p)_{2_2}^{r_2} \dots (c_p)_{i_i}^{r_i}}} \quad (\text{VI.1-12})$$

unde μ_i sunt potențialele chimice ale componentilor din sistem.

Expresia vitezei de reacție ia forma:

$$v = \bar{v} \left(1 - e^{-\frac{A}{RT}} \right) \quad (\text{VI.1-13})$$

unde \bar{v} este viteza reacției în sens direct. Relația (VI.1-13) arată că viteza de reacție este o funcție exponențială de afinitatea chimică și nu liniară cum indică ecuația (VI.1-9).

Pentru a îndeplini liniaritatea dependenței vitezei de reacție de afinitatea chimică, adică pentru a se acorda rezultatele termodinamicii cu legile experimentale ale cineticii chimice se impune condiția:

$$\left| \frac{A}{RT} \right| \ll 1 \quad (\text{VI.1-14})$$

Deci ecuațiile fenomenologice se pot aplica numai reacțiilor care satisfac inegalitatea:

$$A \ll RT \quad (\text{VI.1-15})$$

Prin dezvoltarea exponențialei din relația (VI.1-13) în serie de puteri se obține:

$$1 - e^{-\frac{A}{RT}} = \frac{A}{RT} - \frac{1}{2!} \left(\frac{A}{RT} \right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{A}{RT} \right)^3 + \dots$$

Corespunzător stării de echilibru este numai primul termen, astfel că viteza de reacție ia forma:

$$v = \frac{\bar{v}_0}{R} \cdot \frac{A}{T} \quad (\text{VI.1-16})$$

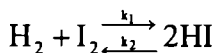
\bar{v}_0 este viteza exprimată în funcție de concentrațiile de echilibru ale componentilor.

Comparând relațiile (VI.1-16) și (VI.1-9) se poate vedea ușor că ecuația (VI.1-9) are forma unei ecuații fenomenologice:

$$v = L \frac{A}{T}$$

în care $\frac{\bar{v}_0}{R} = L > 0$, este un coeficient fenomenologic dependent de presiune, temperatură și concentrațiile de echilibru ale componentilor.

Un exemplu simplu de aplicare a ecuațiilor fenomenologice la reacții chimice este reacția de formare a acidului iodhidric direct din elemente:



afinitatea chimică a acestei reacții este potrivit relației (VI.1-12):

$$A = RT \ln \frac{K_{\text{ech}}}{\frac{(c_p)_{\text{HI}}^2}{(c_p)_{\text{H}_2} (c_p)_{\text{I}_2}}}$$

Viteza de reacție are expresia (VI.1-13), deci și în cazul simplu al sintezei acidului iodhidric, viteza de reacție nu este funcție liniară ci exponențială de afinitatea chimică.

Rezultatele termodinamicii se acordă cu legile experimentale ale cineticii chimice în cazul în care sunt respectate inegalitățile (VI.1-14) respectiv (VI.1-15), astfel că viteza de reacție este o funcție liniară de afinitate:

$$v = \frac{\bar{v}}{R} \cdot \frac{A}{T} \quad (\text{VI.1-17})$$

Ecuațiile fenomenologice liniare se pot aplica astfel reacțiilor chimice numai într-un domeniu în care afinitatea chimică este foarte mică în comparație cu produsul RT . Acest domeniu se reduce practic la imediata vecinătate a stării de echilibru.

Este important cazul extrem, opus situației discutate, adică:

$$\left| \frac{A}{RT} \right| \rightarrow \infty$$

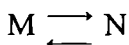
În acest caz exemplul nostru duce la concluzia:

$$\frac{(c_p)_{H_2} (c_p)_{I_2}}{(c_p)_{HI}^2} \rightarrow \infty, \text{ adică } (c_p)_{HI} \rightarrow 0 \Rightarrow v = \bar{v}$$

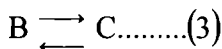
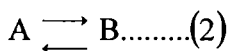
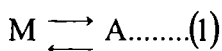
Astfel viteza de reacție tinde către valoarea dată de produsul: $k_1 (c_p)_{H_2} (c_p)_{I_2}$, iar sursa de entropie, egală cu produsul dintre viteza de reacție și afinitatea chimică devine funcție liniară și nu pătratică de afinitate.

VI.2 REACȚII COMPLEXE

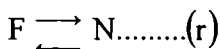
Delimitarea aplicării ecuațiilor fenomenologice liniare la reacțiile chimice se întâlnește și în cazul reacțiilor complexe. Este posibil ca inegalitatea: $\left| \frac{A}{RT} \right| \ll 1$, să fie satisfăcută pentru fiecare din etapele consecutive ale unei reacții, dar nu și pentru reacția în ansamblu. Pentru exemplificare se poate considera o reacție complexă redată global în forma:



care decurge în următoarele etape:



⋮



Sursa de entropie este dată de relația (VI.1-7):

$$\sigma = \frac{A_1 v_1}{T} = \frac{A_2 v_2}{T} = \frac{A_3 v_3}{T} = \dots\dots = \frac{A_r v_r}{T}$$

În starea staționară a acestei reacții consecutive, când concentrațiile substanțelor intermediare au atins o valoare constantă, adică:

$$v_1 = v_2 = \dots = v_r$$

sursa de entropie este:

$$\sigma = v \frac{A_1 + A_2 + \dots + A_r}{T} = v \frac{A}{T}, \text{ cu } A = A_1 + A_2 + \dots + A_r$$

Este posibil ca afinitățile proceselor consecutive să satisfacă inegalitatea: $\left| \frac{A_p}{RT} \right| \ll 1$, în timp ce afinitatea globală să satisfacă relația:

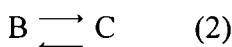
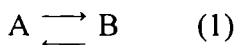
$$\left| \frac{A}{RT} \right| \gg 1.$$

Se menționează că sursa de entropie totală se compune din termenii corespunzători fluxului de energie, ai fluxurilor de substanță și reacției chimice. Sursele corespunzătoare fiecăruia din aceste fluxuri sunt exprimate prin produse de fluxuri și forțe deși caracterul tensorial al acestor fluxuri și forțe nu este același. Forțele legate de fluxul de energie și de componenți sunt mărimi vectoriale (aceste fluxuri sunt chiar ele vectori), iar afinitatea chimică și viteza de reacție sunt mărimi scalare.

În virtutea principiului lui Curie, ecuațiile fenomenologice corespunzătoare fluxurilor de energie sau de substanță nu conțin afinitatea chimică. În felul acesta, ecuațiile fenomenologice ale vitezei de reacție nu conțin forțe termodinamice sau de concentrație.

VI.3 REACȚII INDEPENDENTE

În cazul acestui tip de reacții numărul reacțiilor elementare este egal cu numărul reacțiilor liniare independente. Dacă se presupune că în sistem au loc două reacții liniare independente:



și că reacția: $A \rightleftharpoons C$ nu este posibilă și dacă relația (VI.1-14) este îndeplinită, adică:

$$\left| \frac{A_1}{RT} \right| \ll 1 \text{ și } \left| \frac{A_2}{RT} \right| \ll 1$$

se pot scrie ecuațiile fenomenologice corespunzătoare:

$$v_1 = L_{11} \frac{A_1}{T} + L_{12} \frac{A_2}{T}$$

$$v_2 = L_{21} \frac{A_1}{T} + L_{22} \frac{A_2}{T}$$

cum reacțiile sunt independente una față de alta coeficienții L_{12} și L_{21} sunt nuli, încât vitezele de reacție devin:

$$v_1 = L_{11} \frac{A_1}{T}$$

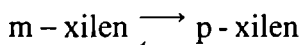
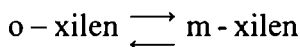
$$v_2 = L_{22} \frac{A_2}{T}$$

Coeficienții fenomenologici L_{11} și L_{22} au expresiile:

$$L_{11} = \frac{(\bar{v}_1)_0}{R} \text{ și } L_{22} = \frac{(\bar{v}_2)_0}{R}$$

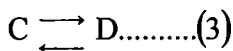
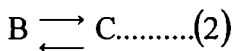
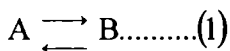
unde $(\bar{v}_1)_0$ și $(\bar{v}_2)_0$ reprezintă vitezele directe pentru reacțiile 1 respectiv 2, exprimate în funcție de concentrațiile de echilibru ale componentelor.

Exemplificarea acestui caz se poate face pentru reacția de izomerizare a orto-xilenului, adică:

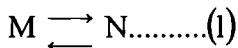


(reacția $o - \text{xilen} \rightleftharpoons p - \text{xilen}$ nu are loc).

Se poate face o generalizare pentru l reacții independente:



⋮



Se admite că:

$$\left| \frac{A_1}{RT} \right| \ll 1; \left| \frac{A_2}{RT} \right| \ll 1; \dots\dots\dots \left| \frac{A_l}{RT} \right| \ll 1$$

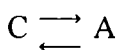
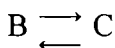
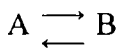
$$v_1 = v_2 = \dots\dots\dots v_l = v$$

$$v = L_{11}A_1 + L_{22}A_2 \dots\dots\dots + L_{ll}A_l \text{ sau } v = LA,$$

cu $A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots\dots\dots + A_l$, L este coeficientul fenomenologic al sistemului.

VI.4 REACȚII CARE DECURG ÎNTR-O SCHEMĂ TRIUNghiULARĂ

Un caz interesant este cazul a trei reacții monomoleculare:



Cum $A = -\left(\sum_{i=1}^3 \gamma_i \mu_i - \sum_{i=1}^3 \gamma_i \mu_i\right)$, se pot scrie expresiile afinităților proprii celor trei reacții considerate:

$$A_1 = \bar{\mu}_A - \bar{\mu}_B$$

$$A_2 = \bar{\mu}_B - \bar{\mu}_C$$

$$A_3 = \bar{\mu}_C - \bar{\mu}_A$$

($\bar{\mu}_i = \mu_i M_i$ este potențialul chimic molar al componentului i).

Se observă că există relația:

$$A_3 = -A_1 - A_2$$

ceea ce indică faptul că reacțiile nu sunt independente unele față de altele.

Sursa de entropie are expresia:

$$\sigma = \frac{A_1}{T} v_1 + \frac{A_2}{T} v_2 + \frac{A_3}{T} v_3$$

Ca urmare a interdependenței între cele trei afinități se poate scrie:

$$\sigma = \frac{A_1}{T} (v_1 - v_3) + \frac{A_2}{T} (v_2 - v_3)$$

Conform formalismului termodinamicii proceselor ireversibile se pot stabili ecuațiile fenomenologice:

$$v_1 - v_3 = L_{11} \frac{A_1}{T} + L_{12} \frac{A_2}{T}$$

$$v_2 - v_3 = L_{21} \frac{A_1}{T} + L_{22} \frac{A_2}{T}$$

Fluxurile: $v_1 - v_3$ și $v_2 - v_3$ sunt independente unul de celălalt. Având în vedere principiul lui Onsager ($L_{12} = L_{21}$) și pentru că în starea de echilibru termodinamic forțele A_1 și A_2 (deci și A_3), sunt nule rezultă că:

$$\begin{aligned} v_1 - v_3 &= 0 \\ v_2 - v_3 &= 0 \end{aligned} \Rightarrow v_1 = v_2 = v_3$$

Rezultă că formalismul termodinamic nu duce la anularea vitezelor de reacție, ci numai la egalizarea lor. Acest formalism permite ca la echilibru, când $\sigma = 0$ și forțele sunt de asemenea zero, să aibă loc reacția circulară: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$.

Cele trei reacții luate în studiu se pot trata formal fără să se țină seama explicit de dependența reciprocă a reacțiilor, adică:

$$\begin{aligned} v_1 &= L'_{11} \frac{A_1}{T} + L'_{12} \frac{A_2}{T} + L'_{13} \frac{A_3}{T} \\ v_2 &= L'_{21} \frac{A_1}{T} + L'_{22} \frac{A_2}{T} + L'_{23} \frac{A_3}{T} \\ v_3 &= L'_{31} \frac{A_1}{T} + L'_{32} \frac{A_2}{T} + L'_{33} \frac{A_3}{T} \end{aligned}$$

unde L'_{ik} sunt noii coeficienți fenomenologici.

Calculând expresiile pentru: $v_1 - v_3$ și $v_2 - v_3$ se obține:

$$v_1 - v_3 = L'_{11} \frac{A_1}{T} + L'_{12} \frac{A_2}{T} + L'_{13} \frac{A_3}{T} - L'_{31} \frac{A_1}{T} - L'_{32} \frac{A_2}{T} - L'_{33} \frac{A_3}{T}$$

cum: $A_3 = -A_1 - A_2$ se obține:

$$v_1 - v_3 = \frac{A_1}{T} (L'_{11} - L'_{13} - L'_{31} + L'_{33}) + \frac{A_2}{T} (L'_{12} - L'_{13} - L'_{32} + L'_{33})$$

și analog:

$$v_2 - v_3 = \frac{A_1}{T} (L'_{21} - L'_{23} - L'_{31} + L'_{33}) + \frac{A_2}{T} (L'_{22} - L'_{23} - L'_{32} + L'_{33})$$

dacă se compară aceste expresii cu cele obținute anterior se poate scrie:

$$L_{12} = L'_{12} - L'_{13} - L'_{32} + L'_{33} \text{ și } L_{21} = L'_{21} - L'_{23} - L'_{31} + L'_{33}$$

VI.5 RELAȚIILE DE RECIPROCITATE ÎNTR-O SCHEMĂ TRIUNGHIULARĂ

Schema triunghiulară $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons A$ a fost studiată de Onsager în 1931 pentru a ilustra relațiile de reciprocitate. În acest sens fluxurile de reacție, v_i , în concordanță cu legea acțiunii maselor sunt date de expresiile:

$$v_1 = k_1 c_A - k_{-1} c_B$$

$$v_2 = k_2 c_B - k_{-2} c_C \quad (\text{VI.5-1})$$

$$v_3 = k_3 c_C - k_{-3} c_A$$

(k_i sunt constantele cinetice corespunzătoare).

Afinitățile chimice au expresiile:

$$A_1 = \mu_A - \mu_B$$

$$A_2 = \mu_B - \mu_C \quad (\text{VI.5-2})$$

$$A_3 = \mu_C - \mu_A$$

Deoarece procesul este ciclic numai două reacții sunt independente și:

$$A_1 + A_2 + A_3 = 0 \quad (\text{VI.5-3})$$

Când relațiile dintre fluxuri și forțe sunt exprimate sub forma:

$$v_1 - v_3 = L_{11} \frac{A_1}{T} + L_{12} \frac{A_2}{T} \quad (\text{VI.5-4})$$

$$v_2 - v_3 = L_{21} \frac{A_1}{T} + L_{22} \frac{A_2}{T}$$

relația de reciprocitate a lui Onsager $L_{12} = L_{21}$ este satisfăcută în apropierea echilibrului dacă principiul bilanțului este respectat, adică se presupune că:

$$v_1 = v_2 = v_3 = 0 \quad (\text{VI.5-5})$$

Această presupunere nu este o consecință directă din ecuațiile componente deoarece valorile $v_1 = v_2 = v_3 \neq 0$ sunt compatibile $A_1 = A_2 = A_3 = 0$.

Așa cum se știe expresiile afinităților A_1 și A_2 sunt:

$$A_1 = RT \ln \left(\frac{c_A \cdot c_{B,ech}}{c_{A,ech} \cdot c_B} \right) \quad (\text{VI.5-6})$$

$$A_2 = RT \ln \left(\frac{c_B \cdot c_{C,ech}}{c_{B,ech} \cdot c_C} \right) \quad (\text{VI.5-7})$$

Dacă se consideră că $c_i = c_{i,ech} + \delta c_i$ cu $\delta c_i \ll c_{i,ech}$, atunci afinitățile pot fi exprimate în funcție de δc_i . Astfel expresia lui A_1 devine:

$$A_1 = RT \ln \left[\frac{(c_{A,ech} + \delta c_A) c_{B,ech}}{c_{A,ech} (c_{B,ech} + \delta c_B)} \right] = RT \left[\left(1 + \frac{\delta c_A}{c_{A,ech}} \right) \left(\frac{1}{1 + \frac{\delta c_B}{c_{B,ech}}} \right) \right] \quad (\text{VI.5-8})$$

Cum $\frac{\delta c_B}{c_{B,ech}}$ este foarte mic se poate folosi aproximația: $\frac{1}{1+x} = 1-x$, pentru $x \ll 1$. În acest fel relația (VI.5-8) devine:

$$A_1 = RT \ln \left[\left(1 + \frac{\delta c_A}{c_{A,ech}} \right) \left(1 - \frac{\delta c_B}{c_{B,ech}} \right) \right] = RT \left[\ln \left(1 + \frac{\delta c_A}{c_{A,ech}} \right) + \ln \left(1 - \frac{\delta c_B}{c_{B,ech}} \right) \right]$$

Se utilizează aproximațiile:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \ln(1-x) \cong -x \quad \text{și} \quad \lim_{x \rightarrow 0} \ln(1+x) \cong x$$

astfel că expresia lui A_1 devine:

$$A_1 = RT \left(\frac{\delta c_A}{c_{A,ech}} - \frac{\delta c_B}{c_{B,ech}} \right) \quad (VI.5-9)$$

Similar se obțin expresiile pentru A_2 și A_3

$$A_2 = RT \left(\frac{\delta c_B}{c_{B,ech}} - \frac{\delta c_C}{c_{C,ech}} \right) \quad (VI.5-10)$$

și deoarece:

$$A_3 = -(A_1 + A_2) \quad (VI.5-11)$$

rezultă că:

$$A_3 = RT \left(\frac{\delta c_C}{c_{C,ech}} - \frac{\delta c_A}{c_{A,ech}} \right) \quad (VI.5-12)$$

În acord cu relațiile (VI.5-1) se poate scrie:

$$v_1 - v_3 = (k_1 + k_{-3})c_A - k_{-1}c_B - k_3c_C \quad (VI.5-13)$$

$$v_2 - v_3 = k_2c_B + k_{-3}c_A - (k_{-2} + k_3)c_C \quad (VI.5-14)$$

Din $v_1 = v_2 = v_3 = 0$, rezultă:

$$\begin{aligned} k_1c_{A,ech} &= k_{-1}c_{B,ech} \\ k_2c_{B,ech} &= k_{-2}c_{C,ech} \\ k_3c_{C,ech} &= k_{-3}c_{A,ech} \end{aligned} \quad (VI.5-15)$$

Cu relațiile (VI.5-15) și eliminând k_{-1} , k_{-2} și k_{-3} din relațiile (VI.5-13) și (VI.5-14) se obțin expresiile pentru

$$\begin{aligned} v_1 - v_3 &= k_1(c_{A,ech} + \delta c_A) + (c_{A,ech} + \delta c_A) \frac{k_3c_{C,ech}}{c_{A,ech}} - \frac{k_1c_{A,ech}}{c_{B,ech}} (c_{B,ech} + \delta c_B) - \\ &- k_3(c_{C,ech} + \delta c_C) \end{aligned}$$

Efectuând calculele se obține:

$$v_1 - v_3 = k_1 c_{A,ech} \left(\frac{\delta c_A}{c_{A,ech}} - \frac{\delta c_B}{c_{B,ech}} \right) + k_3 c_{C,ech} \left(\frac{\delta c_A}{c_{A,ech}} - \frac{\delta c_C}{c_{C,ech}} \right) \quad (VI.5-17)$$

printr-un calcul similar se obține și relația:

$$v_2 - v_3 = k_2 c_{B,ech} \left(\frac{\delta c_B}{c_{B,ech}} - \frac{\delta c_C}{c_{C,ech}} \right) + k_3 c_{C,ech} \left(\frac{\delta c_A}{c_{A,ech}} - \frac{\delta c_C}{c_{C,ech}} \right) \quad (VI.5-18)$$

Potrivit relațiilor (VI.5-9) (VI.5-12) relațiile (VI.5-17) și (VI.5-18) se mai pot scrie:

$$v_1 - v_3 = \frac{k_1}{RT} c_{A,ech} A_1 - \frac{k_3}{RT} c_{C,ech} A_3 = \frac{1}{RT} (k_1 c_{A,ech} + k_3 c_{C,ech}) A_1 + \frac{k_3}{RT} c_{C,ech} A_2 \quad (VI.5-19)$$

$$v_2 - v_3 = \frac{k_2}{RT} c_{B,ech} A_2 - \frac{k_3}{RT} c_{C,ech} A_3 = \frac{k_3}{RT} c_{C,ech} A_1 + \frac{1}{RT} (k_2 c_{B,ech} + k_3 c_{C,ech}) A_2 \quad (VI.5-20)$$

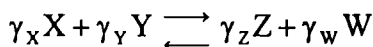
Comparând relațiile (VI.5-19) și (VI.5-20) cu relațiile (VI.5-4) rezultă că:

$$L_{12} = L_{21} = \frac{k_3}{RT} c_{C,ech}$$

ceea ce reprezintă o verificare a relațiilor de reciprocitate ale lui Onsager.

VI.6 APLICAȚIE. CALCULUL VITEZEI DE REACȚIE DIN LEGEA ACȚIUNII MASELOR

Considerând reacția chimică:



unde γ_i sunt coeficienții stoechiometrici corespunzători. În acord cu legea acțiunii maselor viteza de reacție este:

$$v = \frac{1}{\gamma_Z} \frac{dZ}{dt} = k[X]^{\gamma_X} [Y]^{\gamma_Y} - k_- [Z]^{\gamma_Z} [W]^{\gamma_W}$$

- a) Să se arate că pentru gaze ideale ale căror potențialele chimice sunt de forma:

$$\mu_i = RT [i] + \xi_i(T, p)$$

unde $[i]$ este concentrația molară, $\xi_i(T, p)$ este o funcție arbitrară de T și p , relația dintre viteza de reacție și afinitate este:

$$v = k_- [Z]^{\gamma_Z} [W]^{\gamma_W} \left[\exp\left(\frac{A}{RT}\right) - 1 \right]$$

- b) Să se arate că atunci când $\frac{A}{RT} \ll 1$, expresia lui v se reduce la:

$$v = L \left(\frac{A}{T} \right), \text{ cu } L = \left(\frac{k_-}{R} \right) [Z_{\text{ech}}]^{\gamma_Z} [W_{\text{ech}}]^{\gamma_W} = \left(\frac{k_+}{R} \right) [X_{\text{ech}}]^{\gamma_X} [Y_{\text{ech}}]^{\gamma_Y}$$

SOLUȚIE

În concordanță cu legea acțiunii maselor, viteza de reacție este:

$$v = k_+ [X]^{\gamma_x} [Y]^{\gamma_y} - k_- [Z]^{\gamma_z} [W]^{\gamma_w} \quad (\text{VI.6-1})$$

La echilibru $v = v_{\text{ech}} = 0$ și deci:

$$v_{\text{ech}} = 0 = k_+ [X_{\text{ech}}]^{\gamma_x} [Y_{\text{ech}}]^{\gamma_y} - k_- [Z_{\text{ech}}]^{\gamma_z} [W_{\text{ech}}]^{\gamma_w} \quad (\text{VI.6-2})$$

de unde rezultă raportul:

$$\frac{k_+}{k_-} = \frac{[Z_{\text{ech}}]^{\gamma_z} [W_{\text{ech}}]^{\gamma_w}}{[X_{\text{ech}}]^{\gamma_x} [Y_{\text{ech}}]^{\gamma_y}} \quad (\text{VI.6-3})$$

Ecuția (VI.6-1) se mai poate scrie:

$$v = k_- [Z]^{\gamma_z} [W]^{\gamma_w} \left\{ \frac{k_+ [X]^{\gamma_x} [Y]^{\gamma_y}}{k_- [Z]^{\gamma_z} [W]^{\gamma_w}} - 1 \right\}$$

și ținând seama de relația (VI.6-3) se obține:

$$v = k_- [Z]^{\gamma_z} [W]^{\gamma_w} \left\{ \frac{[X]^{\gamma_x} [Y]^{\gamma_y} [Z_{\text{ech}}]^{\gamma_z} [W_{\text{ech}}]^{\gamma_w}}{[X_{\text{ech}}]^{\gamma_x} [Y_{\text{ech}}]^{\gamma_y} [Z]^{\gamma_z} [W]^{\gamma_w}} - 1 \right\} \quad (\text{VI.6-4})$$

a) pentru gaze ideale expresia potențialului chimic este: $\mu_i = RT \ln i + \xi_i(T, p)$ și ținând seama de ecuația (VI.1-12) se poate scrie:

$$\frac{[X]^{\gamma_x} [Y]^{\gamma_y} [Z_{\text{ech}}]^{\gamma_z} [W_{\text{ech}}]^{\gamma_w}}{[X_{\text{ech}}]^{\gamma_x} [Y_{\text{ech}}]^{\gamma_y} [Z]^{\gamma_z} [W]^{\gamma_w}} = \exp \left\{ \frac{1}{RT} [\gamma_x \Delta \mu_x + \gamma_y \Delta \mu_y - \gamma_z \Delta \mu_z - \gamma_w \Delta \mu_w] \right\} \quad (\text{VI.6-5})$$

unde: $\Delta \mu = \mu - \mu_{i,\text{ech}}$

Cum la echilibru $\Delta\mu = 0$ adică:

$$\gamma_X \mu_{X,ech} + \gamma_Y \mu_{Y,ech} - \gamma_Z \mu_{Z,ech} - \gamma_W \mu_{W,ech} = 0$$

În acest fel ecuația (VI.6-5) se reduce la:

$$\frac{[X]^{\gamma_X} [Y]^{\gamma_Y} [Z_{ech}]^{\gamma_Z} [W_{ech}]^{\gamma_W}}{[X_{ech}]^{\gamma_X} [Y_{ech}]^{\gamma_Y} [Z]^{\gamma_Z} [W]^{\gamma_W}} = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (VI.6-6)$$

unde $A = \gamma_X \mu_X + \gamma_Y \mu_Y - \gamma_Z \mu_Z - \gamma_W \mu_W$

Dacă se substituie relația (VI.6-6) în (VI.6-5) rezultă:

$$v = k_- [Z]^{\gamma_Z} [W]^{\gamma_W} \left[\exp \frac{A}{RT} - 1 \right] \quad (VI.6-7)$$

adică relația cerută.

b) în apropierea echilibrului $A \ll 1$ astfel că din dezvoltarea în serie a exponențialei $e^{A/RT}$ se preiau numai primii termeni:

$$e^{\frac{A}{RT}} = 1 + \frac{A}{RT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{A}{RT} \right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{A}{RT} \right)^3 + \dots$$

Cu această aproximație relația (VI.6-7) devine:

$$v = k_- [Z]^{\gamma_Z} [W]^{\gamma_W} \frac{A}{RT} \quad (VI.6-8)$$

Până la primul ordin din echilibru se poate scrie egalitatea:

$$k_- [Z]^{\gamma_Z} [W]^{\gamma_W} \cong [Z_{ech}]^{\gamma_Z} [W_{ech}]^{\gamma_W} \quad (VI.6-9)$$

astfel că expresia vitezei devine:

$$v = L \frac{A}{T} \quad (VI.6-10)$$

în care:

$$L = \frac{k_-}{R} [Z_{ech}]^{\gamma_z} [W_{ech}]^{\gamma_w} = \frac{k_+}{R} [X_{ech}]^{\gamma_x} [Y_{ech}]^{\gamma_y} \quad (VI.6-11)$$

Relația (VI.6-11) pune în evidență dependența coeficientului macroscopic fenomenologic de constantele cinetice ale reacției considerate.

VII. FENOMENE DE TRANSPORT

Fenomene de transport sunt fenomene caracterizate prin transportul ordonat al unor mărimi moleculare în sensul descreșterii neuniformităților prezente în sistem. Dacă neuniformitățile sunt menținute constante în timp pentru intervenții externe se realizează un transport staționar. Dacă gradientii nu sunt întreținuți atunci sistemul tinde spre o stare de echilibru. Dacă fenomenul este caracterizat printr-o relație directă între gradienti și mărimile transportate se numesc *fenomene de transport directe*. În cursul fenomenelor de transport se crează entropie. Sursa de entropie asociată fenomenelor de transport se explicitează în raport cu forțele termodinamice (gradienti de temperatură, de concentrație sau în general o diferență între mărimi intensive) și fluxuri (accepțiunea termodinamică a noțiunii de fenomen de transport).

S-a constatat că toate fluxurile termodinamice conjugate cu forțele variază în sensul micșorării forțelor până la anularea lor și implicit până la anihilarea sursei de entropie atingându-se echilibrul sistemului. Forțele termodinamice produc însă nu numai fluxuri conjugate, ele pot determina și apariția de fluxuri secundare: efectele *Soret* și *Dufour*.

Efectul Soret: apariția unui flux de difuzie la aplicarea unui gradient de temperatură unei celule care conține un amestec fluid de compoziție cunoscută.

Efectul Dufour: apariția unui gradient de temperatură în urma difuziunii.

Efectele Soret și Dufour sunt fenomene cuplate.

VII.1 CONDUCTIVITATEA TERMICĂ

Transportul căldurii prin intermediul substanței și se realizează prin:

➤ *convecție*: proces determinat de diferența dintre densitatea fluidului în straturile calde și reci.

➤ *conductivitate* care constă în propagarea căldurii printr-un corp în repaus dintr-o regiune cu o temperatură dată spre alta cu temperatură inferioară.

Dacă un sistem monocomponent este supus unui gradient de temperatură se aplică relația:

$$J_q = L_{qq} X_q \quad (\text{VII.1-1})$$

unde: L_{qq} este coeficientul fenomenologic termic;

$$X_q \text{ este forța termodinamică, } X_q = -\frac{\text{grad}T}{T^2} = \text{grad}\left(\frac{1}{T}\right)$$

rezultă:

$$J_{qq} = -\frac{L_{qq}}{T^2} \text{grad}T = -q \text{grad}T \text{ cu } q = \frac{L_{qq}}{T^2}$$

raportul dintre tensorul coeficienților fenomenologici și pătratul temperaturii reprezintă coeficientul de conductivitate termic[și se notează cu q :

$$J_q = -q \text{grad}T \quad (\text{VII.1-2})$$

Semnul minus arată că transferul termic are loc în sensul descreșterii temperaturii. Relația (VII.1-2) reprezintă legea lui *Fourier*: fluxul de căldură este o funcție liniară de $\text{grad} T$.

q trebuie să fie pozitiv, deoarece vectorul $\text{grad}T$ este îndreptat de la temperaturi joase către temperaturi înalte, pe când curentul de căldură este îndreptat de la temperaturi înalte către temperaturi joase. Cei doi vectori sunt antiparaleli. q depinde de temperatură, dar în intervale de temperatură suficient de mici poate fi considerat constant.

În tabelul VII.1-1 sunt prezentate q și L_{qq} pentru apă la diferite temperaturi.

Tabelul VII.1-1 – Valorile lui q și L_{qq} pentru apă la diferite temperaturi

T, K	$q, kcal \cdot m^{-1} \cdot h^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$	$L_{qq}, kcal \cdot \text{grad} \cdot m^{-1} \cdot h^{-1}$
273	0,485	$3,6 \cdot 10^4$
393	0,515	$4,4 \cdot 10^4$
313	0,540	$5,3 \cdot 10^4$
333	0,561	$6,2 \cdot 10^4$
373	0,586	$8,2 \cdot 10^4$

Formularea acestei legi se simplifică în cazul unui sistem izotrop sau al unui cristal unic cu simetrie sferică când tensorul q se reduce la un scalar înmulțit cu tensorul unitate.

q pentru sisteme izotrope se exprimă în mod uzual în $kcal / m \cdot h \cdot grad$ sau $cal / cm \cdot s \cdot grad$, iar în sistemul internațional în $J / m \cdot s \cdot grad$.

La temperatură obișnuită ordinul de mărime pentru q este:

$10^{-1} \rightarrow 1$ pentru metale;

$10^{-3} \rightarrow 10^{-2}$ pentru nemetale solide și lichide;

10^{-4} pentru gaze.

VII.2 DIFUZIUNEA ȘI TERMODIFUZIUNEA

Fluxul de difuziune, caracterizat prin pătrunderea moleculelor unei substanțe în masa altei substanțe, este determinat de acțiunea forțelor termodinamice, reprezentate în acest caz de gradienti de concentrație. Pentru un sistem bicomponent izoterm în care se neglijează efectul Dufour (într-un amestec de gaze aflat inițial la o temperatură oarecare în urma difuziunii apare un gradient de temperatură), fluxul de difuziune în absența forțelor externe și în cazul în care sistemul este în echilibru mecanic, are expresia:

$$J_d = L_{dd}(X_{d_1} - X_{d_2}) \quad (VII.2-1)$$

unde X_{d_1} și X_{d_2} se referă la cei doi componenți care difuzează în sens contrar.

Dar cum:

$$X_d = -\left(\frac{1}{T}\right) \text{grad} \overline{\mu}_i \quad (VII.2-2)$$

La T constant în cazul considerat se poate scrie:

$$J_d = -\frac{L_{dd}}{T} (\text{grad} \overline{\mu}_1 - \text{grad} \overline{\mu}_2) \quad (VII.2-3)$$

unde $\overline{\mu}_1$ și $\overline{\mu}_2$ sunt potențialele chimice specifice $\overline{\mu}_i = \mu_i \cdot M_i$.

Se scrie ecuația Gibbs-Duhem utilizând fracțiile masice $y_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$ cu

$\sum_i y_i = 1$ și potențialele chimice specifice:

$$y_1 d\bar{\mu}_1 + y_2 d\bar{\mu}_2 = 0 \quad (\text{VII.2-4})$$

$$y_1 \text{grad} \bar{\mu}_1 + y_2 \text{grad} \bar{\mu}_2 = 0 \quad (\text{VII.2-5})$$

sau:

$$\text{grad} \bar{\mu}_2 = -\frac{y_1}{y_2} \text{grad} \bar{\mu}_1 \quad (\text{VII.2-6})$$

Potențialul chimic pentru un component, i, al unei soluții ideale este:

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^0 + \frac{RT}{M_i} \ln y_i$$

și particularizând pentru componentul 1, se poate scrie:

$$\text{grad} \bar{\mu}_1 = \frac{RT}{M_1} \text{grad} \ln y_1 = \frac{RT}{M_1 y_1} \text{grad} y_1 \quad (\text{VII.2-7})$$

Din relațiile (VII.2-2), (VII.2-6) și (VII.2-7) rezultă pentru forța și fluxul de difuzie, X_d respectiv J_d expresiile:

$$\begin{aligned} X_d &= -\frac{1}{T} (\text{grad} \bar{\mu}_1 - \text{grad} \bar{\mu}_2) = -\frac{1}{T} \left(\frac{RT}{M_1 y_1} \text{grad} y_1 + \frac{y_1}{y_2} \cdot \frac{RT}{M_1 y_1} \text{grad} y_1 \right) = \\ &= -\frac{R}{M_1 y_1 y_2} \text{grad} y_1 \end{aligned} \quad (\text{VII.2-8})$$

$$J_d = L_{dd} X_d = -\frac{L_{dd} R}{M_1 y_1 y_2} \text{grad } y_1 \quad (\text{VII.2-9})$$

Dacă fluxul de masă se exprimă în $g/cm^2 \cdot s$ se poate scrie prima lege a lui *Fick*:

$$J_d = -D \text{grad } \rho_1 \quad (\text{VII.2-10})$$

sau:

$$J_d = -D \rho \text{grad } y_1 \quad (\text{VII.2-11})$$

Prin identificarea relațiilor (VII.2-9) și (VII.2-11) rezultă corelarea între coeficientul de difuzie și coeficientul fenomenologic:

$$D = \frac{L_{dd} R}{M_1 y_1 y_2 \rho} \quad (\text{VII.2-12})$$

Se remarcă de asemenea că într-un sistem cu doi componenți există un singur coeficient de difuzie ca o consecință a ecuației Gibbs-Duhem. În general într-un sistem cu n componenți sunt $n-1$ coeficienți de difuzie independenți.

Ecuația (VII.2-10) poate fi înmulțită cu $\frac{1}{M_1}$ (M_1 fiind masa

moleculară), introducându-se astfel concentrația molară, $c = \frac{\rho_1}{M_1}$ și fluxul

molar de difuzie, $J_d^m = \frac{J_d}{M_1}$ și deci:

$$J_d^m = -D \text{grad } c \quad (\text{VII.2-13})$$

Prima lege a lui *Fick* : în condițiile autodifuziei numărul de molecule transportate în unitatea de timp, perpendicular pe unitatea de suprafață este proporțional cu gradientul de concentrație, ceea ce se poate scrie astfel:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -D \frac{\partial n_i}{\partial x} \quad , \quad (\text{VII.2-14})$$

unde D este coeficientul de autodifuzie.

Fenomenul are loc în sensul descreșterii concentrației moleculelor urmărite(marcate) în experiment, efect pus în evidență și de semnul minus.

A doua lege a lui *Fick* se referă la variația concentrației exprimate prin numărul moleculelor din unitatea de volum, pe direcția difuziunii:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2} \quad (\text{VII.2-15})$$

Legile lui *Fick* își mențin valabilitatea și pentru fenomenul de difuziune reciprocă între gaze diferite, de exemplu de tipul i și k:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -D_{ik} \frac{\partial n_i}{\partial x} \quad \text{și} \quad \frac{\partial n_i}{\partial t} = -D_{ki} \frac{\partial n_i}{\partial x} \quad (\text{VII.2-16})$$

Se demonstrează că cei doi coeficienți de difuzie ai gazului i în gazul k și al gazului k în gazul i sunt egali.

Difuzia și conductivitatea termică se pot cupla între ele, astfel că pentru un ansamblu de procese ireversibile care au loc într-un sistem se pot scrie ecuațiile:

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2$$

și

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2$$

unde: J_1 este fluxul termic de transport de energie;

J_2 este fluxul de difuzie, de transport de masă.

Fiecare flux este o combinație liniară de două subfluxuri. Se fac notațiile:

- flux termic $J_1 = J_q$
- flux de difuzie $J_2 = J_d$
- coeficienți fenomenologici direcți: $L_{11} = L_{qq}$ și $L_{22} = L_{dd}$
- coeficienți fenomenologici indirecti: $L_{12} = L_{qg}$ și $L_{21} = L_{dq}$

➤ forțele: $X_1 = X_q = -\frac{1}{T^2} \text{grad } T$

$$X_2 = X_d = -\frac{R}{M_1 y_1 y_2} \text{grad } y_1$$

Dacă sistemul este bicomponent fără reacții chimice în care forța termodinamică principală X_q (gradient de temperatură) și considerând că sistemul este în echilibru mecanic și că ambele fluxuri (de difuzie și termic) sunt unidimensionale, respective mărimile vectoriale pot fi înlocuite cu cele scalare, se poate scrie:

$$J_q = -\frac{L_{qq}}{T^2} \text{grad } T - L_{qd} \frac{R}{M_1 y_1 y_2} \text{grad } y_1 \quad (\text{VII.2-17})$$

$$J_d = -\frac{L_{dq}}{T^2} \text{grad } T - L_{dd} \frac{R}{M_1 y_1 y_2} \text{grad } y_1 \quad (\text{VII.2-18})$$

Pentru efectul *Dufour* și efectul *Soret* (termodifuzie) se cunosc următoarele ecuații empirice:

$$J_{\text{Dufour}} \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = \frac{1}{M} \rho R T^2 D_{\text{Dufour}} \text{grad } y_1 \quad (\text{VII.2-19})$$

$$J_{\text{Soret}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = \rho y_1 y_2 D_{\text{Soret}} \text{grad } T \quad (\text{VII.2-20})$$

D_{Dufour} și D_{Soret} sunt coeficienți independenți de concentrație și au dimensiunile: $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$.

Semnificațiile lor se obțin din identificările:

$$J_{\text{Dufour}} = L_{qd} X_q \quad (\text{VII.2-21})$$

și

$$J_{\text{Soret}} = L_{dq} X_d \quad (\text{VII.2-22})$$

Rezultă:

$$D_{\text{Dufour}} = \frac{L_{qd}}{\rho y_1 y_2 T^2} \text{ și } D_{\text{Soret}} = \frac{L_{dq}}{\rho y_1 y_2 T^2}$$

Aplicând relația de reciprocitate a lui *Onsager*: $L_{qd} = L_{dq}$ rezultă că:

$$D_{\text{Dufour}} = D_{\text{Soret}} \left(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1} \right)$$

Ecuațiile (VII.2-17) și (VII.2-18) se pot scrie astfel:

$$J_q = -q \text{grad } T - \frac{\rho R T^2}{M_1} \cdot D_{\text{Dufour}} \cdot \text{grad } y_1 \quad (\text{VII.2-23})$$

$$J_d = -\rho y_1 y_2 \cdot D_{\text{Soret}} \cdot \text{grad } T - \rho \cdot D \cdot \text{grad } y_1 \quad (\text{VII.2-24})$$

$$\text{cu: } q = \frac{L_{qq}}{T^2} \text{ și } D = \frac{RL_{dd}}{M_1 \rho y_1 y_2}$$

BIBLIOGRAFIE

1. A. Katchalsky, "Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics", Harvard Massachusetts, 1995.
2. R. Vîlcu și A. Dobrescu, "Termodinamica proceselor ireversibile", Ed. Tehnică, București, 1982.
3. R. Vîlcu, "Termodinamică chimică", Ed. Tehnică, București, 1974, 1994.
4. S. Sternberg, O. Landauer, C. Mateescu, D. Geană și T. Vișan, "Chimie fizică", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.
5. A. Angot, "Complemente de matrici pentru ingineri din electrotehnică și telecomunicații", Ed. Tehnică, București, 1966.
6. S.R. de Groot, "Thermodynamics of irreversible processes", North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1952.
7. G. Bourceanu, I. Grosu și A. Beldie, "Evoluție și autoorganizare în sisteme departe de echilibru", Ed. Tehnică, București, 1989.
8. R. Vîlcu și I. Ciocăzanu, *Studii și Cercetări de Chimie*, București, **22**, 4, 393-414, 1974.
9. Ș. Țițeica, "Termodinamică", Ed. Academiei Române, 1982.
10. G.C. Moisil, "Termodinamică", Ed. Academiei Române, 1988.
11. A. Munster, "Thermodynamique des Processus Irréversibles", Presses Universitaires de France, Paris VI, 1966.
12. H.J.F. Jansen, "Thermodynamics", Department of Physics, Oregon State University, 2002.
13. S. Prigogine, "Introduction to thermodynamics of Irreversible Processes, Springfield, Illinois, 1955.
14. K. Gumiński, "Termodinamica proceselor ireversibile", Ed. Academiei Române, București, 1969.
15. D. Jou, J. Casas-Vázquez and G. Leblon, "Extended Irreversible Thermodynamics" 3rd Ed., Springer, Berlin, 2001.
16. A. Cristea, E. Tomas și R. Olinescu, "Procese bioenergetice și oxidarea enzimatică. Mecanisme și modele", Ed. Științifică, București, 1973.
17. D.D. Ebbing and M.S. Wrighton, "General Chemistry", 2nd Ed., Houghton Mifflin Company, Boston, cap. 20, 1987.
18. T.L. Brown, H. E. Le May Jr. and B.E. Bursten, "Chemistry the Central Science", 6th Ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1994.
19. I. Vavruch, *Chem. Listy*, **96**, 271-275, 2002.
20. R. Exartier and L. Peliti, *Eur. Phzs., J. B.*, **16**, 119-126, 2000.
21. G. Nicolis, *Rep. Prog. Phys.*, **42**, 225-268.

22. K.S. Forland, T. Forland and S.K Ratkje, "Thermodynamics - Theory and Applications", John Wiley& Sons, 1988.
23. Robert Gomer, *Rep. Prog. Phys.*, **53**, 917-1002, 1990.
24. Felix Sharipov, *Physica A*, **260**, 499-509, 1998.
25. Georgi P. Gladishev, *Entropy*, **1**, 9-20, 1999.
26. M.K. Mak and T. Harko, *Aust.J. Phys.*, **52**, 659-79, 1999.

VERIFICAT
2017

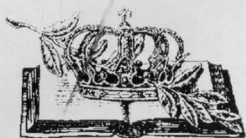
VERIFICAT
2007

DATA RESTITUIRII

22 OCT. 2003		
22 OCT. 2003		
30 OCT. 2009		
10.11.2010		
17 MAR. 2018		

Biblioteca de Cercetare Științifică "Dimitrie Cantemir" din București
 Serviciul de Cercetare Științifică în domeniul Bibliotecii

BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA „CAROL I”



DE SPIRITU ET ANIMA

ISBN 973575989-6



Lei 70 000